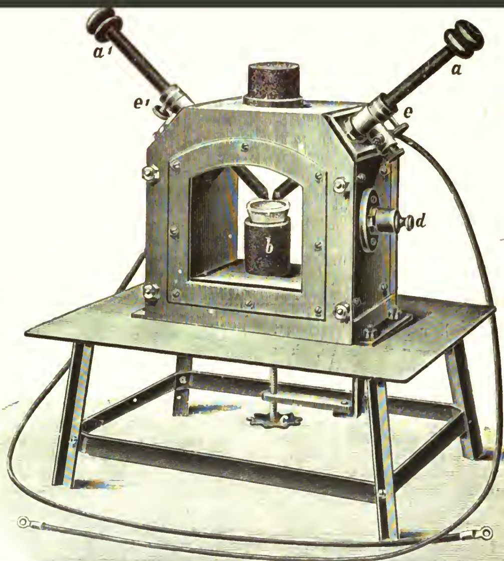


Elektrochemische Zeitschrift

Elektrochemische Zeitschrift.

Organ für das Gesamtgebiet

der

Elektrochemie, Elektrometallurgie, für Batterien- und Akkumulatorenbau, Galvanoplastik und Galvanostegie.

Redakteur: **Dr. A. Neuburger.**

I. Jahrgang.

1894/95.



Berlin W.

S. Fischers Verlag (technol. Abteilung).

Sach-Register.

Autoren-Register.

S. Fischer, Verlag (technologische Abteilung), Berlin W. — Druck von Theodor Hofmann, Gera (Reuss).

Electrochemische Zeitschrift.

Heft 1. 1894.

Die „Electrochemische Zeitschrift."

Eine kurze Spanne Zeit ist es nur, seit die Electricität auch auf chemischem Gebiete Anwendung findet und in dieser kurzen Zeit sind die Erfolge der Electrochemie namhafte gewesen. Die Electrometallurgie ist ein bedeutender Zweig der Grossindustrie geworden. Die Electrolyse hat im Metallgewerbe durchgreifende Umwälzungen hervorgerufen: grosse Betriebe beschäftigen sich lediglich mit der Darstellung der verschiedensten Salze auf electrochemischem Wege. Die electrochemische Analyse steht im Begriffe die bisherigen quantitativen Methoden aus den Laboratorien zu verdrängen; die Electrolyse von Salzlösungen ist ein weites, noch einer grossen Entwickelung fähiges Gebiet; die Einführung electrochemischer Methoden in die verschiedensten Zweige der Technik, wie in die Bleicherei, Färberei, in die Farbstoffindustrie, ja sogar bereits in die Landwirthschaft und in die Physiologie beginnt sich eben anzubahnen und es lässt sich jetzt bereits die hohe Bedeutung erkennen, welche die Electrochemie in den kommenden Jahrzehnten noch erlangen wird, speziell dann, wenn durch Schaffung electrischer Centralen der electrische Strom leichten Eingang in die verschiedensten Laboratorien, Werkstätten und Betriebe gefunden haben wird.

In richtiger Erkenntniss und Würdigung aller dieser Momente hat auch der Staat durch Schaffung von Lehrstühlen für Electrochemie und Gründung electrochemischer Laboratorien der Entwickelung der Electrochemie seine besondere Fürsorge zugewendet, und der rege Zuspruch zeigt, dass der Bedarf von wissenschaftlich gebildeten Electrochemikern in der Technik ein stets steigender ist.

In demselben Masse, in welchem sich die Electrochemie zu einer selbstständigen Wissenschaft entwickelt, ist auch die spezielle Literatur eine stets umfangreichere geworden. Die Publikationen auf diesem Gebiete erfolgten bisher in den verschiedenartigsten Zeitschriften. Der Mangel eines speziell electrochemischen Organs machte sich immer fühlbarer und hatte neben vielen anderen, noch den in seiner Bedeutung nicht zu unterschätzenden Missstand im Gefolge, dass Wissenschaft und Praxis zu wenig Fühlung mit einander hatten. Denn während der Gelehrte die Ergebnisse seiner Forschungen in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlichte, welche dem Praktiker nicht zugänglich sind, arbeitete der letztere nach älteren oder neueren Vorschriften weiter; ein Fachorgan stand ihm überhaupt nicht zur Verfügung, und so kam es, dass auf vielen Gebieten elektrochemischer Thätigkeit Wissenschaft und Praxis sich nur in geringem Masse unterstützen konnten.

Diesem Mangel abzuhelfen und zugleich einer so ausgedehnten selbstständigen Wissenschaft, wie die Electrochemie es ist, ein eigenes Organ zu schaffen, ist der Zweck der „Electrochemischen Zeitschrift". Dieselbe soll ein Organ für das „Gesammtgebiet der Electrochemie" darstellen; sie wird es als ihr vornehmstes Ziel betrachten, den Verkehr zwischen den Vertretern der Wissenschaft und Praxis anzubahnen. Eine Reihe der hervorragendsten Vertreter beider Richtungen haben ihre Mitwirkung zugesagt und eine grosse Anzahl von Zuschriften sprechen sich dahin aus, dass mit Begründung derselben einem schon lange allseitig fühlbaren Mangel abgeholfen wird.

Möge es der Electrochemischen Zeitschrift, welche von allen Seiten begrüsst, nun ins Leben tritt, gelingen, ihre Aufgabe voll und ganz zu erfüllen zum Nutzen der electrochemischen Wissenschaft und der aus derselben sich stets in grösserem Massstabe entwickelnden electrochemischen Industrie!

Zur technischen Elektrolyse.

Von
Dr. A. Coehn (Berlin).

Bei der technischen Verwendung elektrolytischer Processe ist das Bestreben dahin gerichtet, den Werth der Zersetzungsproducte gegenüber dem der aufgewendeten Arbeit zu einem möglichst grossen zu machen. Der eine Lösung durchfliessende elektrolysirende Strom kann im günstigsten Falle drei verwertbare Producte erzeugen: Die an den beiden Elektroden entweder primär sich abscheidenden oder durch secundäre Einwirkung auftretenden Zersetzungsproducte und weiter die durch Entfernung der Jonen oder durch Einwirkung derselben veränderte Lösung. Die Elektrolyse von Kochsalzlösung z. B. wurde, wenn ihr Verlauf durch Nebenwirkung ungestört vorginge, an der Anode primär Chlor, an der Kathode secundär Wasserstoff und in der Lösung endlich Natronlauge ergeben. Es existirt aber in der Praxis wohl kaum ein Verfahren, bei welchem die Summe der verwertbaren Erzeugnisse sich aus allen drei Gliedern zusammensetzt.

Bei der elektrolytischen Metallabscheidung aus wässriger Lösung, auf welche hier im Besonderen eingegangen werden soll, scheint am wenigsten aussichtsvoll das Bestreben zu sein, welches die Veränderungen der Lösungen zu verwerten trachtet. Es gehört dahin u. a. ein Vorschlag von Borchers, welcher einen Teil der Kosten bei der Zinkgewinnung durch gleichzeitige Oxydation von Kresolen und anderen organischen Substanzen in der Lösung getragen wissen will.

Eng umgrenzt ist auch der Kreis, innerhalb dessen der Nutzwert des Vorgangs an der Kathode geändert werden kann. Für den Wert des dort abgeschiedenen Erzeugnisses, des Metalls, kommt in Betracht die in der Zeiteinheit erhaltene Menge und die Beschaffenheit des Products. Das Maximum der Menge ist begrenzt durch das Faraday'sche Gesetz und die molekulare Beschaffenheit — grob- oder feincrystallinisch, pulverförmig bis schwammig — hat sich in der Hauptsache bei allen Metallen als abhängig von der Stromdichte erwiesen.

So bleibt die Anode übrig als diejenige Stelle, welche den weitesten Spielraum zu Variationen der dort stattfindenden Stromwirkung gestattet. Der einfachste Fall ist der, bei welchem die Anode aus dem Metall der Lösung besteht, wie bei der Galvanoplastik. Der Gewinn dabei ist nicht ein solcher an Material, sondern lediglich an Form.

Eine für Maass und Zahl zugänglichere Ausnutzung der Stromwirkung an der Anode ergiebt sich bei der elektrolytischen Metallraffination. Es lösen sich aus dem als Anoden verwendeten, durch fremde metallische Beimengungen verunreinigten Hüttenproducten diejenigen Bestandteile, welche das Säureradical des Bades an sich zu reissen vermag, während die andern als Schlamm zu Boden sinken. Der Gewinn bei diesem Verfahren setzt sich zusammen aus der Differenz der Werte des als Anode verwendeten unreinen und des an die Kathode gelangten reinen Materials vermehrt um den Wert der aus dem Anodenschlamm noch weiter zu erhaltenden Producte.

Den höchsten Nutzeffekt würde die elektrolytische Metallabscheidung ergeben, wenn die hüttenmännische Metallreduction dadurch umgangen werden könnte. Die zahlreichen Vorschläge aber, welche gemacht worden sind, um Erze als Anoden zu verwenden, haben zu dauernden Erfolgen nicht geführt und auch die künstlich aus den Schwefelverbindungen der Metalle geformten Anoden vermochten schon ihrer geringen Haltbarkeit wegen dem angestrebten Zweck nicht zu genügen.

Von einer wirklichen Metallgewinnung auf elektrolytischem Wege kann aber erst dann die Rede sein, wenn bei dem Vorgange nicht wieder Metall aufgelöst zu werden braucht. So ergiebt sich die Anwendung von Anoden aus einem von dem Säureradikal auch in statu nasc. nicht zu lösenden Material, Kohle, und für schwefelsaure Lösungen Blei. Damit aber erhöht sich die erforderliche elektromotorische Kraft des zersetzenden Stromes so weit, dass nur in seltenen Fällen der Aufwand von elektrischer Energie durch das erzeugte Product gedeckt wird. Es frägt sich nun, ob der Vorgang an einer unlöslichen Anode nicht so geleitet werden kann, dass er zu einem verwertbaren Product führt. Dem Versuche, das sich entwickelnde Gas aufzufangen, würden sich bei gleichzeitiger Metallgewinnung zahlreiche Schwierigkeiten in den Weg stellen. In schwefelsauren Lösungen würde der Sauerstoff Bleianoden oxydiren, das gebildete Bleisuperoxyd aber ist wenig wertvoll, löst sich zudem leicht von der Bleiplatte ab, wird dann besonders bei Anwendung von Rührvorrichtungen oder strömenden Elektrolyten leicht an die

Kathode geführt und lagert sich zwischen das dort erscheinende Metall.

Benutzt man hingegen statt gewöhnlicher Bleiplatten Akkumulatorenplatten, so werden diese durch den Vorgang der Elektrolyse in denselben Zustand übergeführt, wie bei der Verwendung als positive Elektroden in Akkumulatoren. Zur Entladung einer solchen Platte fehlt die negative Elektrode. Kann nun für dieselbe ein Ersatz gefunden werden, dessen Kosten nicht in's Gewicht fallen, so würde die ursprünglich an der Anode geleistete Stromarbeit als elektrische Energie wiedergewonnen werden, wodurch der Kostenaufwand für die elektrolytische Metallabscheidung beträchtlich herabgesetzt würde. Die Versuche, deren Zahlenangaben im folgenden Abschnitt mitgetheilt werden sollen, haben gezeigt, dass sich mit Hilfe der geladenen Akkumulatorenplatten ein Element von hinreichender Zuverlässigkeit construiren lässt. Der Strom dieser Elemente dient zur weiteren Metallabscheidung unter abermaliger Verwendung von Akkumulatorenplatten als Anoden, wobei eine Hintereinanderschaltung von drei Elementen resp. Elementengruppen erforderlich ist. Das folgende Schema diene zur Erläuterung:



In dem grösseren Bade sind die Akkumulatorenplatten (A) ebenso wie die das Metall aufnehmenden Kathoden (M) neben einander geschaltet. Sind die Akkumulatorenplatten geladen, was sich in dem Aufsteigen freien Sauerstoffs zu erkennen giebt, so werden dieselben durch eine über den Bädern befindliche Hebevorrichtung aus dem Bade gehoben, nach vorn bewegt und in die dort befindlichen schmaleren Zellen eingesenkt. Dort kommen sie den negativen Elektroden (K) gegenüber zu stehen und der Strom der drei hintereinander geschalteten Zellen geht durch das grössere Bad, in welches andere, vorher in den kleineren Zellen gewesene und dort entladene Akkumulatorenplatten als Anoden gestellt sind. Bei Wiederholung des Auswechselns der Platten werden die Ladungen naturgemäss immer schwächer und müssen dann durch den Strom einer Dynamomaschine ergänzt werden.

Die erhaltene Metallmenge steht also zu der von der Maschine gelieferten Stromstärke nicht mehr in dem Verhältniss, welches durch das Faraday'sche Gesetz bestimmt wird. Um wieviel aber die auf dem angedeuteten Wege erzielte Metallmenge jene übertrifft, das hängt von der Stromstärke ab, welche sich bei der zur Zersetzung des Metallsalzes noch hinreichenden Spannung den Elementen entnehmen lässt, deren eine Elektrode durch die geladenen, d. h. mit Bleisuperoxyd überzogenen Akkumulatorenplatten gebildet wird.

Ein weiterer Aufsatz wird die Resultate der an diesen Elementen ausgeführten Messungen enthalten, wie sie sich unter Verwendung verschiedener den geladenen Akkumulatorenplatten gegenübergestellter Elektroden ergeben haben.

Benutzung electrochemischer Prozesse auf dem Gebiete der Bleicherei, Färberei und Druckerei.

Von
Prof. Dr. Friedrich Goppelsroeder
Mülhausen i. E.

Obgleich ich meine electrochemischen Studien jeweilen in hervorragenden Zeitschriften publizirt hatte, aus welchen sie sich in mehr oder weniger kurzen Notizen in verschiedenartigste Zeitschriften und Werke verbreitet haben, sind dieselben dennoch sehr vielen, welche sich dafür interessiren würden, ganz oder theilweise entgangen, weshalb ich die Gelegenheit ergreife, in dieser freudig begrüssten, neu gegründeten speciellen Zeitschrift für Electrochemie, welche schon längst für alle diejenigen, welche auf dem Gebiete der Electrochemie arbeiten oder sich darüber belehren wollen, ein Bedürfniss gewesen wäre, an das Wesentliche meiner im Laufe der Jahre gemachten Publikationen zu erinnern.

Meine seit dem Jahre 1874 unternommenen electrochemischen Forschungen beziehen sich auf die Anwendung der

Elektrolyse zur Darstellung, Veränderung und Zerstörung der Farbstoffe, so dass also entweder aus Chromogenen Farbstoffe gebildet oder Farbstoffe in neue gefärbte Producte oder auch Farbstoffe rückwärts in Chromogene zurückgeführt oder gänzlich zerstört, also gebleicht werden, und zwar in oder ohne Gegenwart der verschiedenartigen Fasern. Meine Publikationen datiren schon seit der am 25. November 1875 geschehenen Eröffnung meines am 30. Juni 1875 bei der Industrie-Gesellschaft (Société Industrielle) von Mühlhausen deponirten versiegelten Schreibens, worin ich über meine schon seit einem halben Jahre begonnenen electrochemischen Arbeiten berichtete, welche die beim Hindurchleiten des galvanischen Stromes durch die reinen oder mit anderen Stoffen versetzten Lösungen des Anilins, der Toluidine, ihrer Homologen und Mischungen des Naphtylamins, Methylanilins, Diphenylamins und Methyldiphenylamins, sowie des Phenols, der Phenolate und ihrer Homologen, auch anderer Chromogene an der positiven Elektrode gewonnenen Resultate behandelten. Das durch die Elektrolyse gewonnene chemisch reine Anilinschwarz erlaubte mir zum ersten Male dessen Elementaranalyse vorzunehmen und eine Molekularformel für dasselbe aufzustellen, einige seiner Metamorphosen zu studiren und neue Farbprodukte, sowie die Anilinschwarzküpe daraus zu erhalten. Ich erinnere ferner an die von mir an der negativen Elektrode bewirkte Hydrogenation des Indigotins zu Indigweiss (elektrolytische Indigküpe), ferner an die Ueberführung des Anthrachinons einerseits in Hydroanthrachinon, andererseits durch die Mittelstadien Monoxyanthrachinon und Alizarin hindurch in Purpurin, welches sich beim Umkehren des Stromes wieder rückwärts in Antrachinon zurückverwandelt.

Schon bereits bei Anlass des fünfzigjährigen Jubiläums der Gründung der Société Industrielle von Mülhausen im Jahre 1876 hatte ich Gespinnste und Gewebe ausgestellt, welche mit den von mir auf elektrochemischen Wege erhaltenen Farbstoffen gefärbt waren, und, nachdem ich bereits seit Beginn meiner ersten elektrolytischen Versuche, Färbungen der mit den Elektrolyten getränkten und als Conduktoren des Stromes von Pol- zu Polzelle dienenden Textilfasern und Gewebe, des Filtrir- und Pergamentpapiers u. s. w. beobachtet hatte, datiren meine eigentlichen Versuche „den Strom auf die mit Lösungen der Elektrolyten getränkten, roben, gebleichten oder gefärbten, vegetabilischen oder animalischen Textilfasern, auf damit getränkte Baumwoll-, Leinen-, Woll-, Seiden- oder gemischte Zeuge, oder auch auf Papier, Pergamentpapier oder andere capillare Medien einwirken zu lassen“ seit dem Winter 1881/82. Bei diesen Experimenten bildeten sich nun die Farbstoffe in Gegenwart von, ihre Anziehung auf dieselben ausübenden Fasern, so dass sie im Augenblicke der Bildung auch ganz solid fixirt waren, oder es geschah eine Aetzung, eine Bleichung gefärbter Zeuge, indem diese mit der Lösung solcher Elektrolyten getränkt worden waren, bei deren Zersetzung durch den galvanischen Strom Produkte auftreten, welche den die Färbung verursachenden Farbstoff zerstören, oder auch es wurde, indem der Lösung eines auf solche bleichende Weise wirkenden Elektrolyten noch ein Chromogen zugesetzt worden war, gleichzeitig mit der Wegätzung der alten Farbe eine neue Farbe hervorgerufen, oder ferner es wurde ein aufgefärbter oder aufgedruckter Farbstoff in einen neuen Farbstoff übergeführt und somit aus der alten Färbung eine neue erzielt. Die Rohfasern wurden, wenn sie mit Lösungen von Stoffen getränkt wurden, bei deren Elektrolyse bleichende Produkte auftreten, durch diese gebleicht. Auch Metalle, sowie die in der Färberei als Beizen dienenden Metalloxyde, ferner die Farblacke, Verbindungen von Metalloxyd mit Farbstoff, konnten auf elektrochemischem Wege gleichzeitig gebildet und solid befestigt werden.

Werden die Operationen in solcher Weise angestellt, dass die elektrochemischen Reactionen auf Geweben, Papier und anderen Medien nur an bestimmten Stellen vor sich gehen, so erhält man natürlich Zeichnungen, Schriftzüge, Zeichen u. s. w., sei es farbige auf weissem Grunde, sei es weiss geätzte oder neu farbige auf gefärbtem Grunde, sei es unsichtbare erst durch Ausfärben sichtbar werdende auf weissem Grunde, wie dies nach der Bildung von Oxycellulose der Fall ist, sei es mehr oder weniger sichtbare hernach sich färben lassende, wie dies bei der Fixation von die Rolle als Beizen spielenden Metalloxyden geschieht. Einige Beispiele mögen das Gesagte verdeutlichen.

(Fortsetzung folgt.)

Unsere Galvaniseure und deren Ausbildung.

Von
H. Steinach (München).

Die Galvanoplastik und Galvanisirung bilden die älteste, lange Zeit einzige praktische Anwendung der Electrochemie. Dieselben haben es aber merkwürdiger Weise nie zu einer gründlichen theoretisch-praktischen Entwickelung gebracht und harren gewissermassen noch die alltäglichsten Vorkommnisse der Erklärung. Auch die Ausübenden dieser Techniken gebieten bislang wohl nirgends über ein genügend praktisch-theoretisches Wissen und Können. Im besten Falle sind die Abteilungsvorstände in grösseren Fabriken Chemiker, die sehen müssen, wie sie sich mit der Praxis zurechtfinden.

Eine Folge dieser Vernachlässigung ist aber sicher das geringe Ansehen, zu dem sich besonders in Deutschland die Galvanoplastik aufschwingen konnte und das ihrer entsprechenden Verwendung allenthalben Abbruch thut. Ebenso ist die Folge davon die nur allzuoft ungenügende und die Verfahren diskreditirende Versilberung, Vermessingung und Vernickelung der Gegenstände, welche kaum das öftere Abwischen im Laden bis zum Verkauf verträgt.

Gewiss vermöchte eine ausgebildete Technik in den Händen von Galvanoplastikern eine Reihe z. B. kunstgewerblicher Aufgaben in sichererer und entsprechenderer Weise bei mässigerem Preise zu lösen, als der Guss. Gewiss würde weiterhin das Feld der Vermessingung z. B. ein viel grösseres sein, wenn wir es verständen, fabrikationsmässig eine Messingschicht von genügender Stärke niederzuschlagen an stelle der hauchdünnen Ueberzüge auf Zinkguss etc.

Wir brauchen uns aber in den Fabriken und Werkstätten nur umzusehen, um zu gewahren, „wer" dort sich als Galvaniseur aufspielt!

Konditoren, Bäcker, Schneider etc., im günstigsten Falle noch Gürtler! Alle haben sich von der, einen besonderen, geheimnissvollen Anstrich verleihenden Kunst der Galvanisirung blenden lassen, um hier für ihr, meist schon oft gestrandetes Lebensschifflein das gehoffte gute Fahrwasser zu treffen, alle haben sich aber damit vor eine Reihe chemisch-physikalischer Aufgaben gestellt, deren volle Erkenntniss denselben verborgen bleiben muss und an deren Stelle das gräulichste Receptenwesen und Wichtigthuerei tritt, was zumeist leider noch durch den Geschäftsinhaber unterstützt wird. Es giebt nicht leicht eine Branche der menschlichen Thätigkeit — das Erfinden des „Perpetuum mobile" etwa ausgenommen — welche gleich häufig und immer wieder zum Ruin kleiner Existenzen führt. Die Einrichtung ist ja so einfach, nicht sehr theuer, in den Prospekten der Handlungen für Chemikalien und Apparate steht alles klipp und klar enthalten, wie man versilbern, vernickeln muss!

Es dürfte daher entschieden an der Zeit sein, dass hier aufklärend und bildend gewirkt wird! Auch dürfte es sich ganz gut mit dem Programm an Gewerbe- und Industrieschulen vertragen, wenn man etwa in einem Semester das Notwendigste lernen könnte; besonders für Kunstgewerbeschulen dürfte die Kenntniss und Beherrschung des vielseitigen Hülfsmittels der Galvanoplastik in das Schulprogramm aufzunehmen sein, woran sich, nebenbei bemerkt, auch ein sehr nützliches Praktikum über Metallfärbung schliessen könnte.

Wenn wir aus eigener Erfahrung hier kurz anführen, was unsere Galvaniseure zumeist nicht können, so giebt dies wohl eine vollgültige Bestätigung des oben Angeführten.

So haben dieselben vielfach nicht die richtige Vorstellung von reinen Metalloberflächen — fettfrei, oxydfrei — und arbeiten in Folge dessen mit Kratzbürsten und allen möglichen Kratzwässern, anstatt dass dieselben ihr Augenmerk auf stets fettfreie Haut der zufassenden Hände, auf Sauberkeit von Arbeitstisch und Arbeitsgerät lenken würden.

Ferner fehlt vollständig die so wichtige Ueberlegung über den Zusammenhang zwischen Zeit, Menge der Waare und Stromstärke in Bezug auf das Niederschlagsresultat, es fehlt die Bestrebung, stets mit gleicher Stromdichte zu arbeiten, also in gleichen Zeiten gleich starke Niederschläge zu erhalten und dies mit Messinginstrumenten zu kontroliren.

Eine Vorstellung darüber, dass ein arbeitendes Bad seine chemische Zusammensetzung fortwährend ändert, dass diese Aenderungen laufend aufzudecken und dass entsprechend Abhülfe zu schaffen ist, fehlt fast durchgehends.

Mit anderen Worten, eine, wenn auch einfache chemische und physikalische Kontrolle der Arbeit ist bislang kaum gekannt, geschweige denn geübt. Ja, sogar der Einfluss der Temperatur der Bäder auf

deren Widerstand und damit auf den Arbeitsfortgang wird vielfach in galvanischen Anstalten nicht berücksichtigt.

Wenn daher unsere Kenntnisse über die Vorgänge der Galvanisirungsarbeit seit Jahrzehnten keine Erweiterung erfahren haben, wenn wir immer noch nach den alten Recepten arbeiten und immer wieder auf die alten Schwierigkeiten stossen, so darf uns dies nicht Wunder nehmen — denn es hat sich eben Niemand mit diesen Fragen und deren Lösung beschäftigt. Ist es z. B. nicht beschämend, eingestehen zu müssen, dass manches gebrauchte Bad besser arbeitet, als ein frisch zusammengesetztes, dass wir aber nicht in der Lage sind, von vornherein diese Verhältnisse zu treffen? In dem Buche: „Die galvanischen Metallniederschläge, von H. Steinach und G. Buchner" dürfte zum ersten Male hierauf Rücksicht genommen worden sein. Eine weitere Reihe wichtiger Fragen harrt noch der Lösung oder doch mindestens der Feststellung der maassgebenden Verhältnisse. So das Verhalten alter Kupferbäder beim Streifigwerden der Waare, so das Glänzendwerden des Niederschlages in Folge gewisser Zusätze zu den Bädern. Eine sicherlich zu lösende Frage ist heute noch die Galvanoplastik auf graphitirten Formen ausser für Kupfer, die aber auch für jedes andere Metall möglich sein muss. Hierher gehört auch der Niederschlag von Legirungen in gleichbleibenden, bekannten Verhältnissen u. s. w.

Man sieht, es harren viele und wertvolle Aufgaben der Durchführung, aber auch abgesehen davon erscheint es wünschenswert, den Galvaniseur auf eine, wenigstens einigermaassen entsprechende Bildungsstufe zu heben, resp. demselben hierzu die Möglichkeit zu geben. Denn die schönen Leistungen der Elektrochemie für Galvanoplastik und Galvanisirung erscheinen gewiss vielseitiger und eingreifender verwendbar.

Ueber die elektrolytische Trennung des Eisens und Kobalts vom Zink.

Von

G. Vortmann.

Vor einigen Monaten*) habe ich angegeben, dass Zink, Eisen und Kobalt durch Elektrolyse ihrer mit weinsaurem Alkali und überschüssiger Natronlauge versetzten Lösungen quantitativ bestimmt werden können; dieses Verhalten habe ich auch benutzt, die genannten Metalle von Nickel zu trennen, welches unter den gleichen Umständen in Lösung bleibt. Ich benutzte damals zwei hintereinander geschaltete Akkumulatorzellen, arbeitete also mit einer elektromotorischen Kraft von nahezu 4 Volt. Inzwischen fand ich, dass sowohl Eisen als auch Kobalt aus der weinsäure-alkalischen Lösung schon durch den Strom, welcher von einer Akkumulatorzelle geliefert wird, also durch eine elektromotorische Kraft von 2 Volt quantitativ gefällt werden, während eine alkalische Zinklösung hierbei nicht zersetzt wird. Die Trennung des Eisens von Zink vereinfacht sich hier wesentlich; während ich früher bei der Trennung mit einer elektromotorischen Kraft von 4 Volt das zuerst gefällte Eisen nochmals in Lösung bringen und ein zweites Mal fällen musste, um es zinkfrei zu erhalten, genügt bei 2 Volt Spannung eine nur einmalige Fällung desselben.

Trennung des Eisens vom Zink.

Die Lösung der beiden Metalle wird mit einigen Grammen Kaliumnatriumtartrat versetzt und behufs Auflösung des letzteren gelinde erwärmt; hierbei kann, wenn die Lösung freie Säure enthielt, ein krystallinischer Niederschlag von Kaliumhydrotartrat entstehen. Man fügt hierauf 10—20 procentige vollkommen eisenfreie Natronlauge in mässigem Ueberschuss hinzu, wobei sofort eine klare, farblose oder blassgrün gefärbte Lösung erhalten wird. Vor Zusatz der Natronlauge darf die Flüssigkeit nur noch lauwarm sein, ebenso darf man letztere nach Zusatz der Natronlauge nicht erhitzen, da sie sich sonst unter Abscheidung von lauchgrünem basischen Eisenoxydulsalz trübt, welches sich der Elektrolyse entziehen würde. Früher wandte ich eine concentrirtere Natronlauge an; ich fand es aber zweckmässiger, dieselbe auf einen Gehalt von höchstens 20 pCt. Natriumhydroxyd zu verdünnen und dann 8—10 Tage stehen zu lassen, wobei sich das Eisenhydroxyd als schwacher Bodensatz ablagerte, von dem die klare Lösung decantirt wurde. Die Entfernung des Eisens ist von hoher Wichtigkeit, da man sonst zu hohe Resultate erhält, umsomehr, als bei elektrolytischen Bestimmungen alle Fehler direct ins Gewicht fallen und ein Fehler von

*) Monatshefte für Chemie. 1893. Bd. XIV. S. 536.

0.3 Milligramm unter Umständen schon mehr als 0.1 pCt. ausmacht.

Die alkalische Lösung wird nun der Elektrolyse unterworfen, wobei nur eine Akkumulatorzelle verwendet wird; die Stromstärke während der Elektrolyse betrug 0.07—0.1 Ampère.

Die Zersetzung kann in einer Platinschale oder auch in einer Silber- oder versilberten Kupferschale vorgenommen werden; auf Silber scheidet sich aber das Eisen leichter ab, als auf Platin. Anfangs scheidet man das Eisen in der Kälte ab, später aber, wenn dasselbe sich zum grössten Theil ausgeschieden und die Flüssigkeit eine gelbe Färbung angenommen hat, also nur Eisenoxydsalz enthält, kann man die Ausfällung durch gelindes Erwärmen auf 50—60° unterstützen. Das Eisen ist vollkommen ausgefällt, wenn die Flüssigkeit farblos geworden ist und ein Tropfen derselben, nach Zusatz eines Tropfens Schwefelammonium keine dunkle Färbung annimmt. Besser ist es aber, keine Tüpfelprobe anzustellen und die Fällung des Eisens „bis zur Gewichtsconstanz" fortzusetzen. Arbeitet man mit einer Platin- oder Silberschale, so giesst man die Flüssigkeit, wenn sie farblos geworden ist, in eine zweite gewogene Schale mit wenig Wasser aus und setzt die Elektrolyse in der zweiten Schale 1—2 Stunden lang fort, während die erste Schale mit dem darin befindlichen Metallbeschlag getrocknet und gewogen wird. Sodann giesst man die Flüssigkeit, falls sich in der zweiten Schale noch ein Metallbeschlag gebildet hat, in eine dritte gewogene Schale und setzt hier die Elektrolyse fort, bis sich keine wägbare Menge eines Niederschlags mehr bildet. Bequemer ist es für diesen Fall, das Verfahren anzuwenden, welches ich in meiner oben erwähnten Arbeit beschrieben habe und welches darin besteht, dass die Metalllösung in einer Krystallisir-, in einer halbkugeligen Glas- oder Porzellanschale sich befindet, wobei als Anode eine Platinscheibe von 5 cm Durchmesser dient. Das Metall wird auf einer ebenso grossen runden Scheibe von Platin, von Silber- oder versilbertem Kupferblech niedergeschlagen. Bei diesem Verfahren bleibt die Flüssigkeit stets in demselben Gefäss und braucht nur die Kathode von Zeit zu Zeit gegen eine neue gewogene Kathode ausgewechselt zu werden, bis keine Gewichtszunahme mehr stattfindet.

Die Beleganalysen führte ich mit reinem Eisen- und Zinkvitriol aus; die Rechnung ergiebt für ersteren 20.14 pCt. Eisen, für letzteren 22.6 pCt. Zink.

Angewandt		Erhalten			
Eisensalz	Zinksalz	Eisen gr	Eisen pCt.	Zink gr.	Zink pCt
0.2893	1.3470	0.0585	20.22	0.3045	22.60
0.3605	1.0780	0.0727	20.16	0.2427	22.51
0.3630	0.9197	0.0733	20.19	0.2085	22.67
0.5075	0.4318	0.1016	20.02	0.0980	22.69
0.5969	0.3425	0.1207	20.22	0.0775	22.63
1.0068	0.3032	0.2033	20.16	0.0683	22.52

Das Eisen war in allen Fällen kohlenstofffrei, selbst wenn die Elektrolyse absichtlich 2—3 Tage lang fortgesetzt wurde. Nach Entfernung des Eisens wurde das Zink in der Silberschale mit einem von zwei hintereinandergeschalteten Akkumulatorzellen gelieferten Strom, also mit etwa 4 Volt Spannung abgeschieden. Ich nahm die Fällung des Eisens zumeist während der Nacht, die Fällung des Zinks aber am nächsten Vormittag vor.

Trennung des Kobalts vom Zink.

Die Fällung des Kobalts aus einer mit Kaliumnatriumtartrat und Natronlauge versetzten Lösung bei Anwendung eines Stromes von 4 Volt Spannung habe ich schon vor einigen Monaten beschrieben. Die Fällung geht bei Anwendung von höchstens 2 Volt Spannung noch besser vor sich und kann man hierbei eine verdünntere Natronlauge anwenden, als ich damals angegeben habe. Ein Zusatz von Jodkalium ist nothwendig, um die Bildung von Kobaltoxyd an der Anode zu vermindern; ganz lässt sich indessen die Bildung des letzteren nicht verhindern. Zur Bestimmung des Kobalts ist es daher notwendig, auch die Anode vor der Analyse zu wägen, nach beendigter Analyse vorsichtig mit Wasser abzuspülen und bei 110° im Luftbade zu trocknen. Die Trennung des Kobalts vom Zink wird wie die des Eisens vom Zink ausgeführt, nur mit dem Unterschied, dass die Flüssigkeit während der ganzen Dauer der Kobaltabscheidung erwärmt werden muss, da sonst eine vollständige Fällung des Kobalts nicht erfolgt. Aus warmer Lösung scheidet sich aber das Kobalt leicht und schneller ab, als das Eisen.

Zu den Beleganalysen dienten Kobaltkaliumsulfat (ber. 13.43 pCt. Kobalt) und Zinkvitriol.

Angewandt		Erhalten				
Kobaltsalz	Zinksalz	Kobalt	Co_2O_3	Co. pCt.	Zink gr.	Zink pCt.
0.4465	—	0.0585	0.0014	13.32	—	—
0.5152	—	0.0666	0.0023	13.24	—	—
0.5810	0.4711	0.0772	Spur	13.28	0.1063	22.56
0.3067	1.0232	0.0356	0.0078	13.40	0.2302	22 498

Die Abscheidung des Kobalts aus einer mit verdünnter Natronlauge bereiteten Lösung mit einem Strom von 2 Volt Spannung wird sich voraussichtlich auch zu seiner Trennung von Nickel besser eignen, als das von mir vor einiger Zeit angegebene Verfahren und beabsichtige ich diese Trennung zum Gegenstand einer späteren Mitteilung zu machen.

Wien, II., Chemisches Universitäts-Laboratorium des Herrn Hofrats Dr A. Lieben.

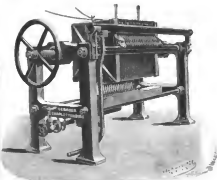
Elektrische Bleiche nach Gebauer-Knoefler.

Das Verfahren besteht darin, dass durch Elektrolyse aus verdünnter Kochsalzlösung die sogenannte „Bleichlauge" (unterchlorigsaures Natron) erzeugt wird.

Der Apparat ist der gebräuchlichen Filterpresse ähnlich konstruirt und besteht aus einer Reihe plattenförmiger Elektroden, welche durch isolirende Rahmen getrennt sind und ebenso wie diese selbst auf den beiden seitlichen Führungsstangen des Gestells aufruhend, durch eine Spindel fest aufeinander gepresst werden, so dass eine Reihe getrennter Kammern entsteht, welche bei der filterpressenartigen Anordnung leicht zugänglich sind; in jede einzelne dieser Kammern fliesst durch ein Vertheilungsrohr und zwar aus einem gemeinsamen Sammelgefäss Kochsalzlösung zu. Dieselbe wird durch Einwirkung des elektrischen Stromes in Bleichlauge umgewandelt und fliesst alsdann in eine gemeinsame Rinne ab und zwar entweder in ein Sammelgefäss oder direkt in die Bleichkufen der betreffenden Arbeitsmaschinen.

Die Ausführung des Verfahrens: Durch Stellung eines Ventils und Beobachtung eines Thermometers, was durch einen Arbeiter nebenbei geschehen kann, lässt sich der Zufluss so reguliren, dass der Apparat stundenlang ohne Beaufsichtigung Lauge von stets gleich bleibender Konzentration und Bleichkraft erzeugt.

Eine besondere Eigenthümlichkeit des Apparates liegt noch in der Schaltung und zwar sind nur die Endelektroden mit je einem Pole der Dynamomaschine verbunden, während die dazwiscen liegenden Elektroden nur durch die in den Kammern befindliche Kochsalzlösung miteinander in leitender Verbindung stehen und somit auf Spannung geschaltet sind. Auf diese Weise wird erreicht, dass der Apparat ohne weiteres mit jeder beliebigen Dynamomaschine verbunden werden kann und dass dieselbe Maschine, welche abends zur Beleuchtung dient, Tags über elektrische Bleichlauge produzieren, eben so gut aber auch gleichzeitig beleuchten und elektrolysiren kann. Betriebsstörungen durch Korrosion der Kontakte etc. sind hier ausgeschlossen, weil Zwischenkontakte überhaupt nicht vorhanden sind. Der Apparat enthält keine durch die Stromwirkung angreifbaren Teile und ist daher weder dem Verschleiss unterworfen, noch ist irgend eine Verunreinigung der Bleichlösung denkbar; irgend welche Nebenapparate ausser Dynamomaschine und Sammelbottichen für Kochsalzlösung, sind nicht erforderlich.



Die Anwendung der elektrischen Bleichlauge geschieht in derselben Weise wie die von Chlorkalklösung, nur dass sie in bedeutend schwächeren Konzentrationen zur Verwendung kommt, wodurch sich die grosse Schonung des Bleichgutes und Oekonomie des Verfahrens begründet.

Die elektrische Bleichlauge hat sich gleich gut für alle Textilfasern, insbesondere für Baumwolle und Leinen in Garn und Gewebe ebenso wie auch bei Halbstoffen (Cellulose) für Papierfabrikation bewährt.

Eine 2jährige Erfahrung im Betriebe hat gezeigt, dass die erreichte Bleichkraft höher als bei der gewöhnlichen Chlorkalkbleiche ist; dabei behalten die Stoffe ihre Haltbarkeit und wird, wegen Wegfall der Kalksalze, die sonst häufig vorkommende Bildung von Flecken bei Marktbleiche wie bei vorgebleichten Färbe- und Druckwaaren vermieden. Der Bleichprozess ist einfacher; das Absäuern der Waare fällt weg, womit auch die Entstehung schädlicher, unlöslicher Kalksalze auf der Faser aufhört. Von Wichtigkeit ist auch die stets gleichbleibende Concentration der Bleichflüssigkeit und die Unabhängigkeit des Bleichers von den Preisschwankungen des Chlorkalks.

Die Ersparnis gegenüber Chlorkalk hängt natürlich vom Salzpreise ab. Für Berlin stellt sich z. B. eine Ersparnis von ca. 45 % heraus:

Für eine Produktion von 10000 kg Baumwollwaaren wurden gebraucht ca.

100 kg Kochsalz	1,60 M
für Kohlen	3,— „
Amortisation	2,— „
also zusammen	6,60 M.

pro Tag, während früher in derselben Bleicherei ca. 80 kg Chlorkalk à 18 M. also . . . . 14,40 M.

(mithin jetzt weniger 7,80 M.)

gebraucht wurden. Nicht einbegriffen ist die erwähnte Ersparnis an Säure, die früher zum Absäuern der gechlorten Waare benutzt wurde, jetzt aber wegfällt, weil das gebildete unterchlorigsaure Natron sehr leicht in Wasser löslich ist.

Das auf electrolytischem Wege hergestellte unterchlorigsaure Natron besitzt überhaupt ein besseres Durchdringungsvermögen als Chlorkalk. Es ist bei Chlorkalkanwendung anzunehmen, dass in den mikroskopisch kleinen Poren kohlensaurer Kalk sich niederschlägt, weil in der Faser wie auch in der Lösung des Chlorkalks Luft enthalten ist. Die Einwirkung des Chlorkalks ist eine wesentlich langsamere und die Gefahr des Gelbwerdens ein bekannter Uebelstand, der darauf zurückzuführen ist, dass Chlorkalk nur die äussern Schichten der Faser bleicht, während der Kern der Faser wegen der Verstopfung der Poren nicht genügend durchgebleicht wird.

H.

Das Arld'sche Drahtbundverfahren.

Von

M. Lindenberg (Berlin).

Bei der Einrichtung elektrischer Anlagen aller Art spielt die Installation der Leitungen stets eine Hauptrolle; sie muss mit ganz besonderer Sorgfalt vorgenommen werden, wenn die Gesammt-Anlage tadellos funktioniren soll. Von grosser Wichtigkeit ist dabei namentlich die Herstellung von guten Verbindungen der einzelnen Drähte, da durch mangelhafte Kontakte nicht unwesentliche Arbeitsverluste und bei Leitungen mit hoher Spannung ernstliche Gefahren entstehen können.

Bisher verband man in der Regel die blank gemachten Drahtenden bei schwächeren Leitungen durch eine Würgstelle, bei stärkeren durch einen Wickelbund und verlöthete hierauf die Verbindungsstelle auf der ganzen Länge.

Da dieses Verfahren aber viele Misslichkeiten im Gefolge hat, so bemühte man sich seit längerer Zeit, eine Methode zu finden, um Drähte ohne Löthung rasch und dauerhaft verbinden zu können.

Von den verschiedenen Verbindungsarten, die in den letzten Jahren angegeben wurden, erscheint aber nur eine vollkommen brauchbar und beachtenswerth, nämlich das durch Patent geschützte und in der neuesten Zeit von der Firma Dr. Schmidmer & Co. in Nürnberg erworbene Drahtbundverfahren von Heinrich Arld.

Bei der Herstellung dieses Drahtbundes wird in folgender Weise verfahren:

Die blank gemachten Drahtenden werden von entgegengesetzten Seiten her so in eine Hülse geschoben, dass ihre Enden ein kleines Stück über die Hülse hinausragen, wie dies Fig. I veranschaulicht.



Fig. 1.

Nachdem dies geschehen, werden die Hülsenenden durch 2 Hebelkluppen, die in verschiedenen Gestaltungen Fig. II *a b* und *c* angefertigt werden, knapp am Rande gefasst und spiralförmig verdreht. (Fig. III.)

Die über die Hülse hinausragenden Drahtenden kann man sodann noch etwas umbiegen, es ist dies jedoch nicht unbedingt nöthig. In derselben Zeit, welche die Herstellung einer guten Lötstelle benötigt, lassen sich 10 solcher Verbindungen ausführen.

Die erste Frage, die man sich bei der Beurteilung dieses Drahtbundes vorlegen

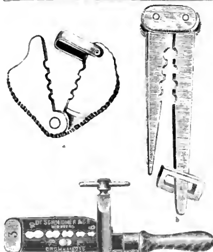


Fig. II.



Fig. III.

muss, ist die, ob in den gedrehten Hülsen keine Oxydation entstehen kann. Eingehende Versuche, die nach dieser Richtung hin angestellt wurden, ergaben, dass eine Oxydation im Innern der Verbindung nicht eintritt. Uebrigens genügt die Besichtigung der Querschnitte solcher Verbindungsstellen (Fig. II.), um sich von der sicheren



B



F

Fig. IV.

und innigen Berührung der beiden Drahtenden mit der Hülse zu überzeugen.

Diese letztere ist aus einer besonderen Kupferlegirung hergestellt und hat eine derartige Gestalt, dass sie zwei dicht neben einander liegende Drähte möglichst eng umschliesst. Infolge dessen schmiegt sich das Bronze-Röhrchen auch nach der Verdrehung vollständig an die Drahtenden an, welche selbst wieder direct fest aneinandergepresst werden, so dass das Röhrchen und die Drähte eine einzige metallische Masse von sehr vollkommener elektrischer Leitungsfähigkeit bilden. Flüssigkeiten, Gase und Dämpfe können nicht eindringen und die Verbindungsstellen sind daher selbst nach langer Zeit oxydfrei und bieten wegen der grossen metallischen Berührungsfläche dem elektrischen Strome keinen Widerstand.

Ferner ist bei der Beurteilung in Betracht zu ziehen, ob das Verdrehen des Drahtes der Festigkeit der Leitung keinen Schaden thut. Viele Zerreissungsversuche haben gezeigt, dass die Verbindungen vollkommen sicher sind, denn bei zu grosser Belastung sind die Drähte oder Metallseile stets entweder hinter oder vor den Verbindungsstellen gerissen, nie aber haben diese selbst nachgegeben.

Das erwähnte Drahtbund-Verfahren ist auch bei der Herstellung von Ableitungen (Fig V.), sowohl bei blanken wie bei isolirten Leitungen, anwendbar und leistet auch hier gute Dienste.

Sollen Abzweigungen von isolirten Leitungen gemacht werden, so bedient man sich ganz runder Verbindungsröhren. Diese lassen sich leicht über die isolirten Drähte schieben. An der Abzweigungsstelle wird dann die Isolation entfernt und die Rohre breitgedrückt. Nach der Einführung des Drahtendes der Abzweigung wird die Hülse mit den Kluppen wie gewöhnlich verdreht. Es entsteht auf diese Weise eine Verbindung, welche wenig dicker ist als die einzelnen Drähte und leicht und sicher wieder isolirt werden kann.

Das beschriebene Verfahren hat gegenüber dem Löthen manche Vortheile, denn die neue Verbindung kann von Jedermann in jeder Lage leicht und schnell hergestellt werden und wird in der Regel gut und richtig ausfallen. Es ist kein Lötmaterial und kein Feuer dabei nöthig, ein Umstand, der in vielen Fällen von grosser Wichtigkeit ist. Ausserdem wird die Isolation nicht auf eine weitere Strecke beschädigt und der Draht nicht durchgeglüht, zwei Momente, deren Wichtigkeit und Bedeutung wohl von keinem Elektriker unterschätzt werden. Schliesslich bieten die Verbindungsstellen dem elektrischen Strome keinen grösseren Widerstand als die Leitung selbst, ein Kraftverlust durch Wärmeentwickelung kann daher ausgeschlossen werden, ebenso wie das Entstehen eines merk-

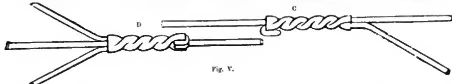


Fig. V.

baren Gegenstromes, der bei Zinnlötstellen, die der Feuchtigkeit ausgesetzt sind, leicht wahrgenommen werden kann.

Alle diese Gründe lassen die Verwendung der neuen Verbindung bei Anlagen mit schwacher Stromspannung, also auch bei galvanoplastischen und galvanostegischen Anstalten hauptsächlich vorteilhaft erscheinen, da hier einem guten Kontakt der Leitungskuppelungen besondere Sorgfalt geschenkt werden muss, wenn Arbeitsverluste vermieden werden sollen.

Technische Anwendungen der Elektricität in der organischen Chemie.

Von

Dr. Max Philip (Stuttgart).

Die Verwendung des elektrischen Stromes zu chemischen Reactionen schreibt sich vom Jahre 1800 her, wo Nicholson und Carlisle durch den Strom der galvanischen Säule das Wasser in seine Componenten zerlegten.*) Die Wichtigkeit dieses einfachen Experimentes erkennend, hat dann zunächst Humphry Davy das Gebiet der Galvanochemie weiter bearbeitet; ihm folgten Seebeck, Berzelius, Wöhler, Bunsen, Matthiesen und endlich Michael Faraday, dessen Untersuchungen über die Elektrolyse von Lösungen und Schmelzen zahlreicher Körper zum grossen Teil die Grundlage für die heutige Elektrochemie bilden. Bald fanden die wissenschaftlichen Entdeckungen auch practische Anwendung. Schon 1830 machten Wach und 1836 de la Rive darauf aufmerksam, dass sich das Metall aus Metallsalzlösung mit Hilfe des galvanischen Stromes so auf Gegenstände niederschlagen lasse, dass die Formen der letzteren genau wiedergegeben werden, aber erst 1838 konnte Jacobi in der Petersburger Academie der Wissenschaften einen vollständig gelungenen galvanoplastischen Kupferabdruck einer gravirten Originalplatte vorzeigen; und Spencer in Liverpool fertigte zu derselben Zeit Medaillen von vollendeter Schärfe auf dem gleichen Wege an. Wie in der Galvanoplastik so wurde die Elektrolyse auch in der Metallurgie schon frühzeitig zur practischen Verwerthung herangezogen. Die Reindarstellung der Metalle aus ihren Erzen und Lösungen auf elektrolytischem Weg, zu welcher Becquerel 1835 den ersten Anstoss gegeben hatte, wurde bald ein Gebiet, auf dem sich Erfindung an Erfindung reihte, und auch in anderen Zweigen der anorganischen Chemie haben sich die elektrolytischen Processe eine hohe Bedeutung verschafft, nicht nur in den Grosswerkstätten der Technik, sondern auch im bescheidenen Laboratorium des quantitativen Chemikers.

Anders war es auf dem Gebiete der organischen Chemie. Erst als schon längst die Anwendungen der Elektrolyse in der Mineralchemie zu den schönsten Erfolgen geführt hatten, traten Versuche auf, auch die Körper der organischen Chemie dem galvanischen Strom auszusetzen. Im Jahre 1847 begann Kolbe seine Untersuchungen über die Zersetzung der Alkalisalze der Fettsäuren und fand, dass sich am negativen Pol das Alkalimetall, am positiven Kohlensäure und die Kohlenwasserstoffe ausschieden. Die mehrbasischen Säuren der Fettreihe gaben analoge Resultate, auch zahlreiche andere Körper dieser Gruppe wurden elektrolysirt, aber merkwürdiger Weise wurden die Abkömmlinge des Benzols, die aromatischen Verbindungen bis in die jüngste Zeit nicht mit in den Bereich der Untersuchung gezogen. Die erste Mitteilung über die Elektrolyse aromatischer Verbindungen rührt von einem englischen Arzt Dr. Letheby her, welcher bei Vergiftungsfällen mit Nitrobenzol die Umwandlung dieses Productes in Anilin im tierischen Organismus beobachtete und letzteres mit Hilfe des elektrischen Stromes nachwies, indem in der schwefelsauren Lösung der elektrisch gebildete Sauerstoff eine tiefblaue Färbung hervorrief. Dies war wohl die erste practische Anwendung, welche die Elektrolyse auf dem Gebiet der

*) Durch Reibungselektricität war das Wasser schon im Jahre 1789 von Deimann und Paetz van Troostwyck in seine Bestandtheile zerlegt worden.

aromatischen und überhaupt der organischen Chemie fand und blieb fast die einzige, bis Goppelsröder[1]) seine interessanten Untersuchungen über die Darstellung der Farbstoffe mit Hilfe der Elektrolyse im Jahre 1875 begann. Wenn diese Versuche, so schön ihre Ergebnisse auch waren, bisher eine Uebertragung in die Praxis noch nicht gefunden haben, so wurde durch dieselben doch die Anwendbarkeit des elektrischen Stromes in der organisch-chemischen Technik festgestellt, und wenn wir von nun an einen regen erfinderischen Eifer sich bemerkbar machen sehen, die Elektricität auf den verschiedensten Gebieten der organischen Chemie nutzbar zu verwenden, so dürfen wir vielleicht hierfür den interessanten Anregungen Goppelsröders Dank wissen.

Die zahlreichen Vorschläge zur technischen Verwendung der Elektricität für organisch-chemische Processe, die in den letzten 20 Jahren gemacht worden sind, beziehen sich hauptsächlich auf folgende Gebiete:

1. Farbstofferzeugung, Färberei, Druckerei,
2. Farbstoffzerstörung, Bleicherei,
3. Gerberei,
4. Gährungsgewerbe und Zuckerfabrikation,
5. Abwasserreinigung.

Wenden wir uns zunächst zu den Versuchen Goppelsröders über die Darstellung der Farbstoffe auf elektrolytischem Wege und betrachten jene Veränderungen, welche das Anilin, das Ausgangsproduct für so viele Farbstoffe unter dem Einfluss des galvanischen Stromes erleidet.

(Fortsetzung folgt.)

[1]) Fr. Goppelsröder. Ueber die Darstellung der Farbstoffe etc. mit Hilfe der Elektrolyse. Reichenberg 1885.

Referate.

Vergleichung des elektrischen Verhaltens einer gewöhnlichen und einer Pukall'schen Thonzelle. C. Haeussermann u. E. Fein. (Ztschr. angew. Chem. 1894, 9.)

Ueber die von Haeussermann in einem Artikel über Elektrolytische Gewinnung von Natron und Chlor (Ztschr. ang. Ch. 1893, 393) zur Verwendung vorgeschlagenen Pukall'schen Thonzellen machen die Autoren Angaben bezüglich des elektrischen Widerstandes derselben im Vergleich zu gewöhnlichen Thonzellen. Die von der Berliner Kgl. Porzellanmanufactur bezogenen Pukall'schen Zellen erlitten bei viertägigem Digeriren mit 15proc. Natronlauge keine sichtbare Veränderung und gaben nur wenig Thonerde und Kieselsäure ab. Die Widerstandsmessungen wurden mit beiderlei Zellen vorgenommen, indem eine Elektrolyse von 20proc. Kochsalzlösung ausgeführt wurde, mit Eisenplatten als Kathoden und Retortenkohlen resp. künstlicher Kohle als Anoden, bei verschiedenen Stromstärken und Temperaturen. Dabei zeigte sich, dass der Widerstand der Pukall'schen Zelle mit steigender Temperatur geringer wird, und dass besonders bei Anwendung von Retortenkohle günstigere Resultate erhalten wurden, als sie die gewöhnliche Zelle ergiebt.

Ueber Elektrolyse einiger substituirter organischen Säuren. W. v. Miller und J. Hofer. (Berichte d. chem. Ges 1894 [27] 461.

Organische Salze von Carbonsäuren werden wie die anorganischen Salze durch den elektrischen Strom in den Säurerest als positives und das Metall als negatives Jon gespalten. Der Säurerest regenerirt nun entweder nur die ursprüngliche Säure, wie z. B. bei der Benzoesäure und Phtalsäure, oder er spaltet Kohlensäure ab und es hinterbleibt der elektrolytische Rest. Dieser verbindet sich mit einem zweiten oder aber er fällt der Oxydation durch den elektrolytischen Sauerstoff anheim.

Der erste Fall tritt hauptsächlich bei den gesättigten Säuren der Essigsäurereihe ein, es bilden sich hierbei Kohlenwasserstoffe, oder bei den Synthesen von Crum Brown & Walker[1]) aus Estersalzen zweibasischer Carbonsäuren, wobei Dicarbonsäureester entstehen, da das zweite Carboxyl durch die Esterifizirung elektrolytisch unwirksam geworden ist. Der zweite Fall bildet die Hauptreaktion bei den Oxysäuren, wie es schon bei der Milchsäure[2]), Äpfelsäure und Weinsäure[3]) von Audorn nachgewiesen und wie die Versuche der Verfasser an andern Oxysäuren darthun. Die α Oxysäuren liefern hierbei Aldehyde oder Ketone; die β Hydroxysäuren, die noch nicht genügend untersucht sind, fallen teilweise auch der Oxydation anheim. Dies gilt für konzentrirte Lösungen, in verdünnten wird unter gänzlichem Zerfall des elektrolytischen Restes fast immer Kohlenoxyd geliefert. So giebt die Glycolsäure in konz. Lösung aus ihrem elektrolytischen Rest CH_2OH — nur Formaldehyd und Ameisensäure, vielleicht auch CO_2, während in verdünnter Lösung mehr und mehr CO entsteht, bis die Gasanalyse ein Verhältnis von $CO_2 : CO = 1 : 1$ ergiebt, so dass der Säurerest — $COOCH_2OH$ nach Abspaltung von CO_2 durch Oxydation vollständig in CO übergeht. Selbst im Falle der Methylglycolsäure, in der das Hydroxyl durch Methoxyl ersetzt ist, tritt Oxydation ein.

Bei den phenylierten Oxysäuren ist das Bild der Elektrolyse ein reineres, im Gegensatz zu den einfachen aliphatischen Säuren, die eine grössere Reihe von Oxydationsprodukten geben; so liefert die pheuylirte Glycolsäure, die Mandelsäure nahezu nur Benzaldehyd.

[1]) Ann. d. Chem. 261 107; 274 41.
[2]) Kolbe, Ann. d. Chem. 113 244.
[3]) Jahresber. 1867, 280; Contr.-Bl. 1868, 961–976; Ann. d. Chem. 131, 1. 79.

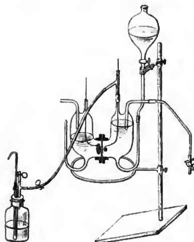
Der bei der Elektrolyse von gewöhnlicher Milchsäure und Fleischmilchsäure entstehende Acetaldehyd tritt in neutralem positiven Elektrolyten als solcher auf, in alkalisch gewordenen aber wird er durch den kondensirenden Einfluss des Alkalis in Aldol resp Crotonaldehyd umgewandelt.

Bei Dioxysäuren schreitet die Oxydation über das erste — CHOH —, das in CO_2 oder CO verwandelt wird, weg, der Rest erleidet die gewöhnliche Oxydation, wie die Beispiele der Glycerinsäure und der Phenylglycerinsäure zeigen, aus denen Formaldehyd resp. Benzaldehyd entstehen.

Bei den β Hydroxysäuren sind die Versuche noch nicht abgeschlossen, doch tritt auch hier Oxydation ein, wenngleich es nicht ausgeschlossen ist, dass theilweise Kondensation der abgespaltenen elektrolytischen Reste zu allerdings der Oxydation sehr zugänglichen Körpern eintritt, wie das Auftreten von grösseren Mengen Harz zeigt.

Die nochmals untersuchten Aepfelsäure, Weinsäure und Traubensäure ergaben nichts neues, ausser dass bei der Äpfelsäure auch Crotonaldehyd aus dem durch Umlagerung des elektrolytischen Restes entstandenen Acetaldehyd gebildet wurde. Die auch von Brown untersuchte Aethylweinsäure fällt bei der Elektrolyse ebenfalls der Oxydation anheim.

Die experimentellen Untersuchungen wurden von den Herren Dr. J. Moog und Dr. B Frasse ausgeführt und von Herrn Reindol wiederholt und ergänzt. Die Zersetzungen wurden mit dem Strom einer Schuckert'chen Nebenschlussmaschine (bis 110 Volt Spannung) in dem nachfolgend beschriebenen von J. Hofer construirten Apparat vorgenommen. Dieser besteht



aus 2 Elektrodenräumen aus Glas (ähnlich dem v. Klobukow'schen Schenkelapparat), welche mit Zu- und Abflussrohr für den Elektrolyten und einem Gasableitungsrohr versehen sind. Beide Hälften werden mit ihren metallischen Fassungen unter Zwischenlegung von Pergamentpapier an einander festgeschraubt. Die zu elektrolysirende Flüssigkeit wird in einen Kugelhahntrichter gegeben, der mit dem Zuflussrohr verbunden ist, der Abfluss der in constantem Strom zugeleiteten Flüssigkeit erfolgt durch das mit Schraubenquetschhahn versehene Rohr. Auf dem Gasableitungsrohr ist ein T Rohr befestigt, durch dessen verticalen mit Kautschukstöpsel versehenen Arm ein Zuleitungsdraht aus Platin von 0,8 mm Stärke geht, während der horizontale Arm durch einen Kautschukschlauch mit dem horizontalen Arm des T Rohres vom Gassammler verbunden ist. Dieser Gassammler ist ein mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossenes Fläschchen, durch dessen eine Bohrung das oben erwähnte T Rohr, durch dessen andere Bohrung eine bis auf den Boden reichende weitere Glasröhre geht, in welcher sich durch ein Schlauchstück abgedichtet eine engere Röhre auf- und abschieben lässt. Diese dient als Niveauröhre, um dem Druck der Flüssigkeit im Kugelhahntrichter einen gleich grossen Wasserdruck im Gassammler entgegenzusetzen. Die Gasentnahme aus dem Gassammler erfolgt dadurch, dass man nach dem Ausschalten des Stromes und Absperren des gaszuführenden Kautschukschlauches die Kapillare der Hempel'schen Gasbürette mit dem verticalen Arm des T Rohres verbindet, und durch die Niveauröhre Wasser aus einem höherliegenden Reservoir eintreten lässt.

Bei der Vornahme einer Elektrolyse wird die Flüssigkeit in den Kugelhahntrichter gegeben, die Niveauröhre des ganz mit Wasser gefüllten Gassammlers in die Höhe geschoben und bei geöffnetem Abflussrohr der Elektrodenraum gefüllt, bis die Flüssigkeit aus dem Abflussrohr austritt. Der andere Elektrodenraum wird auch gefüllt, der Strom geschlossen und die Flüssigkeit im ersten Elektrodenraum durchlaufen lassen, so dass der Ausfluss etwa tropfenweise statthat. Das Niveaurohr wird nach und nach entsprechend dem Sinken des Spiegels im Kugelhahntrichter und der entwickelten Gasmenge herabgeschoben, damit einerseits kein Uebertreten von Flüssigkeit ins Gasableitungsrohr, andererseits kein Austreten von Gas durchs Abflussrohr eintritt.

Die Elektrolysen wurden sämmtlich mit 1 Amp. Stromstärke vorgenommen und als positive Elektrode ein in wenig Windungen spiralförmig gewundener Platindraht von 0,8 mm benützt, so dass eine hohe Stromdichte erzielt wurde. Die Gasanalysen wurden mit Hilfe der Hempel'schen Apparate vorgenommen, die Zahlenwerthe sind im Original nachzuschlagen.

Untersuchungen von J. Moog.

Glycolsäure ergab in conc. Lösung viel Formaldehyd, etwas Ameisensäure und Kohlendioxyd, in verdünnter wenig Formaldehyd und Kohlenoxyd neben Kohlensäure.

Gewöhnliche Milchsäure lieferte Kohlensäure und Acetaldehyd in neutraler Lösung, resp. Crotonaldehyd in alkalischer Lösung. In der Verdünnung entstand auch Kohlenoxyd.

Ebenso Fleischmilchsäure.

α Oxybuttersäure ergab neben Kohlensäure, Propionaldehyd und etwas Ameisensäure, α Oxyisobuttersäure Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aceton.

Weinsäure als Kalisalz schied bei der Elektrolyse saures Salz aus, nebenbei entstand

Kohlensäure und beträchtliche Mengen von Kohlenoxyd, geringe Mengen von Formaldehyd.

Hydracrylsäure lieferte neben Kohlensäure und Kohlenoxyd viel Harz und etwas Ameisensäure β Oxybuttersäure Kohlensäure. Kohlenoxyd, ungesättigte und gesättigte Kohlenwasserstoffe und im Elektrolyten neben viel Harz Crotonaldehyd und etwas Ameisensäure. Phenyl β-milchsäure ergab Kohlensäure und neben harzigen Körpern Benzaldehyd.

Untersuchungen von B. Fraass.

Methylglycolsäure ergab in conc Lösung Kohlensäure Formaldehyd, etwas Ameisensäure and Methylal. in verdünnter Lösung auch viel Kohlenoxyd neben Formaldehyd und Ameisensäure, sowie etwas Methylalkohol.

Mandelsäure lieferte Kohlensäure, wenig Kohlenoxyd und viel Benzaldehyd.

Glycerinsäure gab dieselben Producte wie die Glycolsäure, Phenylglycerinsäure Kohlensäure, Kohlenoxyd und Benzaldehyd.

Aepfelsäure lieferte sowohl Acetaldehyd als Crotonaldehyd, Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Traubensäure ergab nur Kohlensäure und Kohlenoxyd nebenbei Spuren eines Aldehyds.

Aethylweinsäure ergab Kohlensäure, Kohlenoxyd und etwas Ameisensäure.

Bücher- und Zeitschriften-Uebersicht.

W. Nernst und **A. Hesse**. Siede- und Schmelzpunkt. 1893 Braunschweig, Vieweg und Sohn.

Das Buch enthält eine übersichtliche Darstellung der bisher erkannten Gesetze des Siedens und Schmelzens Es ist vornehmlich bestimmt, ein Hilfsmittel des organischen Laboratoriums zu werden. Bei den nahen Beziehungen aber, welche die Dissocintionstheorie zwischen den hier behandelten Eigenschaften verdünnter Lösungen und ihrem elektrischen Verhalten kennen gelehrt hat, wird auch die elektrochemische Forschung sich des tabellarischen Teils der kleinen Schrift mit Nutzen bedienen und aus den Hinweisen auf die vorhandenen Gesetzmässigkeiten selbst mannigfache Anregung entnehmen können.

Biscan, Prof. Wilhelm. Die Bogenlampe. Physikalische Gesetze, Funktion. Bau und Konstruktion derselben; für Mechaniker, Installateure, Maschinenschlosser, Monteure etc. sowie als Anleitung zur Anfertigung von Bogenlampen leicht fasslich dargestellt. Leipzig, Verlag von Oscar Leiner. Broschirt 2 Mk., eleg. gebunden 2,50 Mk

Auch in diesem Werke zeichnet sich der Verfasser durch leicht fassliche Darstellungsweise des gebotenen Stoffes aus; wir vermissen jedoch ein Kapitel, welches über die verschiedenen Stromquellen zur Speisung der Lampen sowie über die bei Anwendung der einzelnen dieser Stromquellen (Dynamos, Accumulatoren u. s. w.) zu beachtenden Cautelen Aufschluss giebt. Die Ausstattung des Werkes ist eine vorzügliche und der Preis ein sehr mässiger zu nennen. —r—

Biscan, Prof. Wilhelm. Die Dynamomaschine. Zum Selbststudium für Mechaniker, Installateure, Maschinenschlosser, Monteure etc. sowie als Anleitung zur Anfertigung von Dynamomaschinen leicht fasslich dargestellt. Leipzig. 1894. Verlag von Oscar Leiner. Brochirt 2 Mk. Gebunden 2,50 Mk.

Es ist für den Mann der Praxis, für den Mechaniker etc. und sowie insbesondere auch für die Vertreter der elektrochemischen Praxis, die Galvaniseure, eine schwierige Aufgabe, sich über den Bau und die Konstruktion der Dynamos, mit welchen er täglich zu arbeiten hat, aus den umfangreichen theoretischen und sehr theoretisch gehaltenen Werken über Physik, Elektricität etc. einen richtigen Ueberblick zu verschaffen. Es wird daher speciell diesem Kreise das Erscheinen vorliegenden Werkes sehr willkommen sein, umsomehr, da es bei sehr schöner Ausstattung (95 Figuren) and mässigem Preise seiner Aufgabe vollkommen gerecht wird und eine leicht fassliche Anleitung zum Verständniss des Baues der Dynamomaschinen giebt Die Vorbildung derjenigen, für welche das Werk in erster Linie bestimmt ist, bedingt es. dass der Verfasser ziemlich weit ausholt, ehe er zu seinem eigentlichen Thema übergeht, und es sind daher in den einleitenden Kapiteln die Begriffe der statischen und dynamischen Elektricität, der Erregungsarten der Elektricität und das Ohm'sche Gesetz in äusserst verständlicher Art und Weise erläutert Bei der Besprechung des Ohm'schen Gesetzes dürften Verfasser allerdings etwas zu hohe mathematische Kenntnisse vorausgesetzt haben und es hätten die gegebenen Formeln füglich wegbleiben können. In den folgenden Abschnitten über die Dynamos schildert Verfasser in sehr anschaulicher Weise und geht auf die kleinsten Details, wie die Dicke der Drähte. die Zahl der Lagen etc. mit Sorgfalt ein. Das Werk muss in jeder Beziehung als ein sehr empfehlenswertes bezeichnet werden. —r.—

Allgemeines.

Lehrstühle für Elektrochemie in Preussen. Die grosse Bedeutung der Elektrochemie fand in einer Anfrage des Abgeordneten Herrn Böttinger, General-Director der Farbenfabriken Elberfeld beredten Ausdruck in der Sitzung des preussischen Abgeordnetenhauses vom 12. März d. J. Die raschen Fortschritte und die grosse Entwickelung, so führte Redner aus, welche die Elektricität und ihre Lehren in ihrer Anwendung auf die Elektrotechnik gefunden, hat verursacht, dass diese technische Wissenschaft auch auf die Elektrometallurgie, die Chemie und die chemischen Verfahren ebenfalls angewandt worden ist Es sind schon in der Reingewinnung von Metallen durch die Elektrolyse sowie auf elektrochemischem Gebiet grosse Erfolge erzielt, und wird auch die wachsende Bedeutung dieser Wissenschaft in der Industrie der Elektrotechnik allgemein gewürdigt. Es wird dadurch sehr nothwendig, dass wir auf diesem Gebiet auch für eine richtige Ausbildung von Lehrern und Beschaffung eines geeigneten Beamtenpersonals Sorge tragen. Viele deutsche Fabriken haben sich bereits erfolgreich mit Einführung der Elektrometallurgie und Elektro-

chemie befasst; man ist bereits mit einer grossen Reihe von Versuchen auf diesem Gebiet zur weiteren Ausbildung der elektrochemischen Verfahren weiter gegangen, es sind bereits Specialwerke entstanden, so eine Gesellschaft Elektron in Frankfurt und ein neues Specialwerk in der Nähe von Bitterfeld zur elektrolytischen Darstellung von Soda, Chlorprodukten etc. etc., aber es fehlt auch hier — immer mehr und mehr stellt es sich offenkundig heraus — es fehlt absolut an geeigneten elektrisch-chemisch gebildeten Technikern, welche die nothwendige speciell wissenschaftliche Vorbildung besitzen. Dieser Mangel ist darauf zurückzuführen, dass unsere höheren Lehranstalten weder Lehrstühle noch geeignete Laboratorien besitzen. Nur die hiesige technische Hochschule unter Leitung des Herrn Geheimrath Professor Slaby, sowie das Polytechnikum in Aachen unter Leitung des Herrn Professor Classen beschäftigen sich einigermassen mit Elektrochemie. Allein die Einrichtungen hierfür sind an diesen Anstalten noch zu mangelhaft, weil die vorhandenen Mittel nicht genügen. Es ist deshalb notwendig, dass diesen Anstalten und Stätten wissenschaftlicher Forschung vom Staat eine kräftigere und reichlichere Unterstützung zu Teil wird. Auch der Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands hat die Bedeutung dieser neuen technischen Wissenschaft für die Technik und die Kultur voll erkannt, er hat Fachabteilungen und Fachreferenten ernannt, welche dieses Interesse fördern sollen, und beschäftigt sich zur Zeit mit einer speciellen Eingabe an den Herrn Minister, welche auch nach dieser Richtung geht, derartige Lehrstühle und geeignete Lehrkräfte für diese neue Wissenschaft an den technischen Hochschulen zu errichten respektive zu gewinnen.

Dieses Gebiet ist **jetzt schon sehr hervorragend, fruchtbar und bedeutungsvoll, mehr als bis jetzt allgemein bekannt und erkannt wird**, und wir müssen daher dafür sorgen, dieses grosse Gebiet noch weiter und tüchtiger auszubauen. **Wir dürfen dieses nicht mit der allgemeinen Elektrotechnik verwechseln.** Die Elektrotechnik hat die Aufgabe, die physikalisch ausgebildeten Ingenieure auszunutzen, sie ist, ich möchte sagen, mehr mechanische Praxis, sie kennt die Wirkungen des elektrischen Stromes, hat die Kenntnis der Maschinen, Messinstrumente und Methoden. Aber nun kommt der Punkt, wo der Chemiker eintritt. Dieser muss aber **nicht nur auf seinem chemischen Gebiete durchaus gebildet** sein, er muss nicht nur Kenntnis haben der Reaktionen und chemischen Vorgänge, er muss jetzt beide Wissenschaften vereinigen dadurch, dass er die Wirkungen des einen Teiles auf die Vorgänge des anderen überträgt — die Wirkung der durch seine Apparate erzeugten Kräfte und die Anwendung derselben; er muss jetzt auch **dieses elektrotechnische Wissen** haben, für welches ihm die hinreichende Gelegenheit zum Studium bis jetzt mangelt. Die Elektrotechnik hat die Aufgabe der Darstellung der Apparate, die vortheilhafte Erzeugung der Kraft; sie kennt die weitere Anwendung derselben im chemischen Verfahren aber nicht; es fehlt ihr das Wissen der Wirkung dieser Apparate im chemischen Processe. Es ist daher dringend notwendig, dass wir ausgebildete Chemiker haben, die auch in der Elektrotechnik zu Hause sind und sich diesem Studium widmen, und vice versa; hierzu brauchen wir zunächst geeignete Lehrkräfte, vorzüglich ausgestattete Institute und wissenschaftliche Laboratorien, die dieses Studium zur Specialität machen.

Wir müssen versorgen, dass das Ausland uns nicht zuvor kommt, dass **wir Deutsche darin nicht überflügelt werden**, zunächst wir Preussen. Es sind bereits in anderen Bundesstaaten derartige Institute schon errichtet. Bayern hat schon die Bedeutung derselben erkannt und hat schon länger an der technischen Hochschule in München eine elektrochemische Abtheilung unter Leitung des Professor Wilhelm v. Miller errichtet. In Darmstadt hat das Grossherzogthum Hessen für Professor Kittler ein diesbezügliches Laboratorium mit einem Kostenaufwand von 350 000 Mark installirt; in Württemberg ist Stuttgart in der gleichen Richtung vorgegangen.

Die Aufgabe, die wir haben, ist eine für die Universitäten nicht so geeignete, wie speciell für die **technischen Hochschulen**. Hier kommt deren ganze Organisation denselben wieder zu gute, ihr diplomirtes Examen; die Studenten sind hier besser in der Lage, beide Gebiete neben einander zu beherrschen, auf beide Gebiete einzugehen.

Redner richtet speciell auch an den Herrn Finanzminister die Bitte, hier schon im Interesse unseres Prestiges liberal vorzugehen. Wo würden die Industrie und Technik bleiben, wenn die Industriellen nicht immer prüfend und versuchend vorgehen, wenn sie nur ängstlich die Gegenwart im Auge behalten würden und dadurch sich die Zukunft verschliessen? Wir müssen voraus blicken und noch mehr muss es die Aufgabe des Staates sein, voraus zu blicken und den Ereignissen voran zu schreiten. Jede Verzögerung kann hier den Verlust, zwar nicht den ganzen, aber einen bedeutenden Verlust involviren. Es gewöhnen sich die Studenten an derartige ausserdeutsche oder ausserpreussische Anstalten, die an anderen deutschen und auswärtigen Hochschulen etablirt sind. Die sind dann schwer zurück zu erobern, und es sind dann hierzu doppelte Opfer nötig gegen jetzt. Hier gilt ganz entschieden das Sprichwort: bis dat, qui cito dat.

Redner schliesst mit den Worten: Ich richte daher an die Königliche Staatsregierung und speciell an den Herrn Kultusminister und den Herrn Finanzminister das Ersuchen, dass an den preussischen **technischen Hochschulen besondere Lehrstühle** und **besondere Laboratorien** errichtet werden für die **Dozirung und Entwickelung der Elektrochemie und Elektrometallurgie**, dass den Anstalten, wo sie bereits in kleinem Masse vorhanden sind, der Staat reichlich die nötige Unterstützung giebt, dieselben wesentlich erweitert und sie so genügend dotirt, dass sie zum Segen, Blühen und Gedeihen unserer deutschen Wissenschaft und zum kräftigen Ansporn, Entwicklung und Förderung unserer deutschen Industrie weiter gedeihen.

Hierauf erwiderte in Vertretung des Ministeriums Herr Regierungskommissar Geheimer Ober-Regierungsrath Dr. **Wehrenpfennig**: Meine Herren, der Herr Abgeordnete Böttinger hat hier ein überaus wichtiges und schwieriges Gebiet berührt, nämlich das Gebiet der An-

wendung der Elektrolyse auf die Chemie." Die elektrotechnischen Institute, die wir jetzt in Preussen und Deutschland haben, sind alle noch von jugendlichem Alter; erst im Anfange der 80er Jahre ist die Professur für Elektrotechnik hier in Berlin gegründet und zu gleicher Zeit die in Hannover. Die elektrotechnischen Institute sind hineingeschoben in die bestehenden Anstalten, so gut es gehen wollte, und da musste man sich längere Zeit mit den Räumen begnügen, die man hatte. Sie finden in dem jetzigen Extraordinarium des Etats erhebliche Summen, die eine von 279 000 Mark für Hannover, die andere von 500 000 Mark, zur Hälfte von Vereinen gedeckt, für Aachen; diese beiden grossen Erweiterungsbauten sind wesentlich bestimmt für Elektrotechnik. Ich erlaube mir ausserdem zu bemerken, dass sich in Aachen ebenfalls ein chemisches Institut mit elektrotechnischer Ausrüstung befindet, wie das von dem Herrn Abgeordneten citirte Institut in München. Professor Classen ist Chemiker und Vorsteher des Laboratoriums für organische Chemie, Vorsteher des Laboratoriums für unorganische Chemie und hat seit einer Reihe von Jahren sich mit elektrolytischen Versuchen beschäftigt, zur quantitativen Analyse von Metallen. Er hat dadurch erheblichen Einfluss auf die Praxis geübt und seine Methoden werden vielfach anerkannt. Das ist nicht ein Elektrotechniker, sondern das ist ein Chemiker, der mit elektrischen Apparaten, Dynamomaschinen, Accumulatoren u. s. w. seine Versuche macht.

In Hannover werden, wenn Sie die Mittel zu diesem Neubau bewilligen werden, elektrolytische Versuche eingeführt werden unter Professor Kohlrausch; es sind dazu die Räume ausdrücklich vorgesehen.

Was hier Berlin betrifft, so hatten die Herren von der Budgetkommission die Güte, im vorigen Jahre und in diesem Jahre wiederholt die dortigen Räumlichkeiten zu besuchen; sie werden ja gefunden haben, dass sie ganz respektabel sind; aber sie sind nicht gross genug und nicht eingerichtet für systematische elektrolytische Versuche. Wir hoffen eine Vergrösserung der Räume dadurch zu erzielen, dass die technische Abteilung der physikalischen Reichsanstalt demnächst das Gebäude verlässt und die erheblichen Räume, die sie jetzt inne hat, dann verwandt werden für das Elektrotechnische Institut. Leider sind die Raten, in denen die Mittel für den Neubau für die technische Abtheilung der Reichsanstalt gefordert werden, recht klein; es wird die preussische Unterrichtsverwaltung daher genötigt sein, zu bitten, dass diese Raten zur Beschleunigung des Baues vergrössert werden. Der Vorsteher dieses elektrotechnischen Institute, Professor Slaby, hat bereits einer Anzahl von Chemikern gestattet, in seinem Institut zu arbeiten, und so eine Gemeinschaft angebahnt zwischen Chemikern und Elektrotechnikern; aber das ist doch nur in sehr kleinem Masse der Fall.

Ich bin mit dem Herrn Abgeordneten darin einverstanden, dass die Elektrolyse, angewandt auf Processe, wie er sie anführte, z. B. auf den Process der Sodagewinnung auf elektrolytischem Wege — dass diese Untersuchungen nur gefördert werden können von Chemikern, und dass der Elektrolytiker nur mithelfen kann. Wir werden, wenn wir das erwähnte Gesuch von den Industriellen bekommen, alles aufbieten, um ihren Wünschen zu genügen; wir werden Sachverständige befragen, wo wir sie finden können, nicht blos Professoren, sondern auch Herren aus der Praxis, die an der Spitze grosser Fabriken stehen. Wir werden dann suchen, die Wege zu finden, auf denen den Wünschen genügt werden kann. Leicht ist das keineswegs. Wenn ich mich umschaue nach den Chemikern, die in Verbindung mit den Technikern die Forschungen machen könnten, die Herr Böttinger hier in den Vordergrund gestellt hat, so muss ich sagen, ich würde sie augenblicklich nicht zu finden wissen. Was die Herrichtung und Ausrüstung der Laboratorien betrifft, so würden nicht unerhebliche Ausgaben entstehen; aber allerdings ist hier auch ein Gebiet, worin eine grosse Zukunft liegt und wo Millionen von der Industrie gewonnen werden können.

Der Verband der Elektrotechniker Deutschlands wird seine zweite ordentliche Jahresversammlung in der Zeit vom 8. bis 10. Juni cr. zu Leipzig abhalten. Die Tagesordnung kommt demnächst zur Bekanntmachung, es wird jedoch schon jetzt mitgeteilt, dass Herr Gisbert Kapp der bekannte Elektrotechniker, welcher zur Zeit in England lebt, und als Generalsekretär des Verbandes in Aussicht genommen ist, einen Vortrag halten wird. Die Leipziger Elektrotechnische Gesellschaft und der Leipziger Elektrotechnische Verein sind zu einem Festausschuss zusammengetreten, welcher das Festprogramm in nächster Zeit veröffentlichen wird. Mit der Jahresversammlung wird eine Ausstellung von Neuheiten elektrotechnischer Natur resp. elektrochemischer Artikel, Maschinen u. s. w. verbunden sein. Anmeldungen zur Beschickung der Ausstellung sind möglichst bald an den Vorsitzenden der Elektrotechnischen Gesellschaft zu Leipzig, Herrn Ingenieur Max Lindner, Bayerische Strasse 3 zu richten.

Brief- und Fragekasten.

(Die Benutzung dieser Rubrik zu fachmännischen Fragestellungen und zu Beantwortungen derselben wird den Lesern bestens empfohlen.)

Die nächsten Nummern werden Aufsätze enthalten, u. a.: Ueber die Herstellung nahtloser Kupferröhren v. Generaldirektor E. Preschlin, über Electrochemische Versuche von Prof Dr. Glan, Erfahrungen bei der technischen Analyse von Dr A. Cohn; Neue Apparate von Dr. Rosenkranz: der Nachweis geringer Bleimengen im Harne von Prof. Dr. Kaemmerer; Neue Verwendungen des Ozons von M. Krüger; Beziehungen zwischen Stromstärke und Beschaffenheit der Niederschläge von Prof. Dr. Paalzow; die Einwirkung electrischer Ströme auf den Magensaft von Dr. Eikind; Ueber electrische Diffusion von Hofrat Prof. Dr. Lehmann; Erfahrungen bei der Vernickelung von E. H., Patentberichte, Bücherschau, Referate etc. etc.

Fischer's technologischer Verlag, Berlin W. — Druck von A. Seydel & Cie., Berlin C, Neue Friedrichstr. 48

Elektrochemische Zeitschrift.

Heft 2. 1894.

INHALT: Ueber elektrochemische Vorgänge. Von *Prof. Dr. J. Glan* (Berlin). — Einfaches Verfahren zur Herstellung nahtloser Kupferröhren auf elektrolytischem Wege. Von *Direktor E. Prechlin* (Schladern a. d. Sieg). — Benutzung elektrochemischer Prozesse auf dem Gebiete der Bleicherei, Färberei und Druckerei. Von *Prof. Dr. Friedrich Goppelsroeder* (Mülhausen i. E.) (Schluss). — Ueber die Abscheidung der Metalle aus verdünnten Lösungen. Von *Dr. A. Coehn* (Berlin). — Referate. — Bücher- und Zeitschriften-Rundschau. — Allgemeines. — Patent-Uebersicht. — Brief- und Fragekasten.

Ueber elektrochemische Vorgänge.

Von

Professor Dr. J. Glan (Berlin).

Chemische Vorgänge sind Zustandsänderungen der Stoffe, ihrer Farbe, ihres elastischen Verhaltens, Aenderungen ihrer elektrischen und thermischen Eigenschaften unter dem Einfluss physikalischer Einwirkung und in Berührung mit anderen Stoffen.

Solche Aenderungen bewirkt dieselbe Art der Einwirkung, je nach der Stärke, mit der sie auftritt, in verschiedenstem Grade. So bringt mässige Zuführung oder Entziehung von Wärme fast immer Aenderungen des elastischen Widerstandsvermögens, auch nicht selten solche der Farbe hervor, sie erzeugt Aenderungen des thermischen und elektrischen Verhaltens des Körper. Sehr erheblich gesteigerte oder verminderte Temperatur verändert oft den Stoff in so hervorragendem Masse, dass er als neuer Körper erscheint und benannt wird. So verwandelt langes und starkes Erwärmen den gewöhnlichen Phosphor in den rothen Phosphor, der sich von jenem ganz beträchtlich unterscheidet.

Besonders zahlreich sind die Veränderungen, welche durch Berührung von Stoffen eintreten. Ein sehr grosser Theil chemischer Verbindungen entsteht in Lösungen und hier sind die auf einander einwirkenden Stoffe so vertheilt, dass die Berührungsfläche beider eine möglichst grosse ist. Jedes Theilchen des gelösten Stoffes im Lösungsmittel ist an seiner ganzen Oberfläche mit letzterem in Berührung, und je weiter die Vertheilung durch Lösung fortgeschritten ist, desto grösser ist die Kontaktfläche, an der chemische Einwirkung der die Lösung bildenden Substanzen statt hat. Nun findet aber an der Berührungsfläche zweier Körper elektrische Erregung statt. Wir kennen sie nachweislich an der zweier Metalle oder zweier Flüssigkeiten, an der eines Metalles und eines Gases. Sie ist wohl allgemeiner verbreitet, als wo sie bisher unmittelbar nachgewiesen wurde. Es sind elektrochemische Vorgänge auch bei den sogenannten reinen chemischen Processen zu vermuthen.

Besonders sichtbar sind sie an der Berührungsstelle der Leiter erster Klasse und der Elektrolyte, wenn durch erstere ein elektrischer Strom letzteren zugeführt wird. Aber während der Ausgleich der entgegengesetzt elektrischen Erregung der Pole der Batterie durch den ganzen zu elektrolysirenden Körper hindurch stattfindet, zeigt sich elektrochemische Wirkung nur an den Kontaktflächen der Zuleiter des Stromes, an denen die Uebertragung der von der Batterie gespendeten elektrischen Erregung auf den Leiter zweiter Klasse vor sich geht. Warum zeigt sie sich nicht im ganzen Elektrolyten? Soll man Hypothese an Hypothese reihen, um die Stromwirkung nur an den Zutrittsstellen begreiflicher zu machen?

Was ist denn die Elektrizität? Wie sie sich durch Reibung erzeugt, wie sie beim Kontakt entsteht, begabt sie die Körper, die wir elektrisiert nennen, mit Kräften, welche sie vor ihrer Elektrisierung nicht besassen. Auf leichte Körper wirken sie nun anziehend und abstossend und dann nennen wir sie elektrisch. Im selben Körper können nun zwei verschiedene Arten elektrischer Erregung vorhanden sein. Am leichtesten unterscheidbar sind sie in einem metallischen Körper, der durch Annäherung eines elektrisierten Körpers elektrisch erregt ist. In dem jenem zugekehrten und abgekehrten Ende des erstern finden sie sich und können durch Berührung dieser Enden mit einem Elektroskop in ihrem unterschiedlichen Verhalten als verschieden erkannt werden. Man kann nun demselben Leiter durch Mitteilung beide Arten elektrischer Erregung zuführen und diese Zuführung lässt

sich so regeln, dass der Leiter trotz derselben unelektrisch bleibt. Und dabei ist er nicht schwerer geworden oder sonst wie verändert. Es giebt also Erregung entgegengesetzter Art, und passende Mengen beider in demselben Körper vorhanden vernichten sich gegenseitig ohne andere Wirkung zu erzeugen. Dann müssen aber elektrische Erregungen eines Stoffes Zustände desselben sein. Der Zustand einer Substanz ändert sich, die Substanz bleibt und es ist unmöglich, sie durch eine andere Substanz zu vernichten, so dass von beiden nichts bleibt.

Welcher Art ist nun der elektrische Zustand? Zunächst wäre er ein eigenartiger Zustand der Materie, aber er gehört zu jenen Zuständen, welche mit entgegengesetztem Verhalten vorkommen; zu jedem giebt es einen, der zusammen mit ihm im selben Stoff den unelektrischen Zustand erzeugt. Sind nicht der Art die Bewegungszustände? Zu jeder Art von Geschwindigkeit giebt es eine gleich grosse, entgegengesetzt gerichtete, die sie vernichtet. Ist nicht die erste, ursprünglichste Art der Erzeugung des elektrischen Zustandes, die durch Reibung, derart, dass sie Bewegung hervorbringen muss? Erzeugen wir nicht durch Reibung eines Glas-, eines Metallstabes Töne, Töne, die wahrnehmbare Bewegung der Teile eines solchen Stabes sind? Auf eine bekannte Wirkung der Reibung, auf Bewegung, die begleitende Entstehung des elektrischen Zustandes zurückzuführen, ist die einfachste Art der Verknüpfung des Neuen mit dem Bekannten. Dann wäre also da, wo Elektrizität in einem Körper nachweisbar ist, elektrische Bewegung in ihm vorhanden und sie fehlte, wo er unelektrisch ist. Wenn man nun einen Leiter, der ohne Elektrizität ist, mit einem elektrisierten Leiter irgendwo berührt, verbreitet sich der elektrische Zustand nur über seine Oberfläche, während sein Inneres unelektrisch bleibt. Also pflanzt sich von der Berührungsstelle die elektrische Bewegung nur auf der Oberfläche fort. Sie geht von jener Stelle aus über die ganze Grenzfläche des berührten Leiters und des ihn umgebenden Nichtleiters, der Luft, und erhält sich dort, nachdem der elektrisierende Leiter entfernt ist.

Die Elektroden einer ungeschlossenen Batterie sind auch elektrisierte Leiter; auf der einen befindet sich positiv elektrische Bewegung, auf der anderen die entgegengesetzt elektrische. Ihnen wird stets neue Bewegung aus der Batterie zugeführt, falls sie von ihnen nach aussen fortgeleitet wird. Senkt man nun die Elektroden in einen elektrischen Leiter, so würde sich von ihnen die elektrische Bewegung nur über die Oberfläche des Elektrolyten erstrecken. Denn ein elektrisierter Wassertropfen ist auch nur an seiner Oberfläche elektrisch anzunehmen, und da besteht dann nur in ihm elektrische Bewegung. Bei einem vom galvanischen Strom durchflossenen und der Elektrolyse unterworfenen Leiter findet sich also elektrische Bewegung nur an seinen Berührungsstellen mit den Elektroden, an seiner oberen Fläche und an den Seitenwänden und dem Boden der elektrolytischen Zelle. Nur durch die Begrenzungsfläche des Elektrolyten geht die elektrische Bewegung.

Ist das die elektrolytische Flüssigkeit enthaltende Gefäss von Scheidewänden durchsetzt, so geht von der äusseren Begrenzungsfläche aus die elektrische Bewegung auf sie über und erstreckt sich über die ganze Berührungsfläche der Scheidewand und des Elektrolyten. Auch findet das statt, wenn in der Zelle mehrere Elektrolyten durch Scheidewände getrennt sich neben einander befinden. Ja, selbst dann, wenn sie, ohne Zwischenwände zwischen sich, unmittelbar aneinander grenzen. Denn alle diese Flächen gehören zur Begrenzung des Elektrolyten; sie sind Teile seiner Oberfläche. Und wo keine elektrische Bewegung ist, kann auch ihre Wirkung nicht sein. Drum findet sie sich nicht im Innern eines Elektrolyten, durch den ein galvanischer Strom fliesst. Nur an seinen Berührungsflächen mit den Elektroden zeigt sich der elektrochemische Vorgang, oder an der mit einem anderen Elektrolyten, im Einklang mit dem Gange der über ihn geleiteten elektrischen Bewegung.

Berlin, den 22. März 1894.

Elmores Verfahren zur Herstellung nahtloser Kupferröhren auf elektrolytischem Wege.

Von
Direktor E. Preschlin (Schladern a. d. Sieg).

Die Erfindung der Dynamomaschine durch Werner von Siemens hat die damals noch kaum dem Begriffe nach existierende Elektrochemie zum selbstständigen und lebensfähigen Industriezweig geschaffen.

Hauptsächlich war es die Metallurgie, welche die auf elektrochemischem Gebiete gemachten Erfahrungen am raschesten und weitgehendsten sich zu Nutzen machte und so in Bälde die Trennung einer grossen Anzahl Metalle aus ihren Verbindungen und Feinung derselben ermöglichte. Die meisten der nun in rascher Reihenfolge aufgetauchten und in der Praxis durchgeführten Verfahren befassten sich mit der Trennung und Feinung des Kupfers, weil gerade dieses Metall sich am leichtesten aus seinen Verbindungen ausscheidet.

Durch Anwendung starker Maschinenströme gestaltete sich auch die schon seit langem betriebene elektrolytische Herstellung von Reproduktionen und Metallgegenständen um vieles ökonomischer, doch fanden letztere ihrer geringen Festigkeit und spröden krystallinischen Struktur wegen für technische Zwecke wenig Verwendung.

Man war sich daher der Wichtigkeit eines Verfahrens voll bewusst, welches es gestatten würde, gleichzeitig mit der elektrolytischen Feinung auch ein dichtes regelmässiges Gelingen zu erzielen.

Nach langem und sorgfältigem Experimentieren ist den Herren Frank & Stanley Elmore in Leeds die Lösung dieser Aufgabe in vollständigster und einfachster Weise gelungen. Das Wesentliche der Erfindung besteht darin, dass der Niederschlag während seiner Enstehung durch ein passendes Glättwerkzeug bearbeitet und verdichtet und gleichzeitig auch durch Ermöglichung einer grösseren Stromdichte die Niederschlagsgeschwindigkeit erhöht wird.

Es eignet sich das Elmore-Verfahren also hauptsächlich zur Anfertigung solcher Gegenstände, welche hohen Anforderungen bezüglich Festigkeit und Dehnbarkeit zu genügen haben, wie Röhren, Trockencylindern, Koch- und Windkesseln.

Bis jetzt werden nahtlose Röhren fast ohne Ausnahme in der Weise hergestellt, dass ein massiver cylindrischer Metallblock gegossen, ausgebohrt und durch Eintreiben von konischen Stahldornen und durch Hämmern verdichtet und alsdann mittelst der Ziehbank auf die gewünschten Dimensionen ausgezogen wurde.

Hierbei ist ein mehrmaliges Ausgleichen der Röhren erforderlich.

Die Herstellungsweise nahtloser Kupferröhren nach dem Elmore-Verfahren ist im Wesentlichen folgende:

Das Rohkupfer, welches in Form von Chilibars oder kleinen Blöckchen in die Fabrik gelangt, muss korrekt in diejenige Form gebracht werden, welche es zu seiner Verwendung als Anode am geeignetsten machen.

Da es sehr wesentlich ist, für die Aktion der während des Niederschlagsprozesses auf das Kupfer einwirkenden Schwefelsäure eine möglichst grosse Angriffsfläche zu schaffen, ist eine feinkörnige Form des Rohkupfers zu elektrolytischen Zwecken am besten geeignet.

In diese körnige Form wird das Kupfer gebracht durch Schmelzen desselben in einem Flammofen und Ablaufen im flüssigen Zustande in einen vor dem Stichloche plazierten, mit Wasser gefüllten Behälter.

Die heftigen, dabei auftretenden Dampfentwicklungen erfordern die weitgehendsten Vorsichtsmassregeln.

Das gekörnte Kupfer gelangt nun zunächst in den Raum, wo die Kupferbäder, hölzerne verpichte Bottiche von ca. 4 bis 7 m Länge in langen Doppelreihen aufgestellt sind. — Dort wird es so plaziert, dass es am Boden der Bottiche eine Schicht von 10—15 cm bildet und als Unterlage ein 2—3 mm dickes mit dem positiven Pol der Dynamomaschine verbundenes Kupferblech hat.—Dieses Kupferblech bewirkt eine gleichmässige Verteilung des eintretenden Stromes auf die ganze Anodenfläche. — In einem Abstande von 4 bis 5 cm wird über dem gekörnten Kupfer ein eiserner oder kupferner Hohlcylinder gelagert, welcher als Kern oder Dorn für das zu erzeugende Rohr dient.

Dieser Dorn, dessen Endzapfen in Glaslagern laufen, wird durch einen Ewartschen Ketten-Antrieb in kontinuierliche Drehung versetzt. — Der Kettenantrieb erhält seine Bewegung durch eine zwischen den Bottichreihen plazierte Transmissionswelle in der Weise, das der Antriebmechanismus eines jeden Bottichs nach Belieben ein und ausgerückt werden kann.

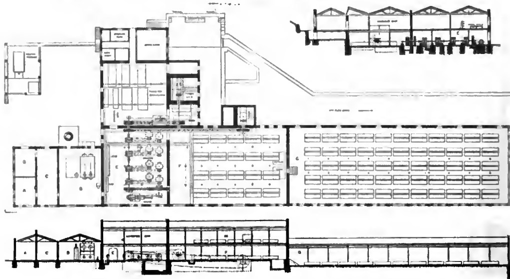
Die Kernrohre tragen an ihrer Stirnseite einen mit denselben leitend verbundenen Kontakt-Ring, auf welchem eine Schleifbürste die Stromabnahme und Weiterführung zum nächsten Bottiche besorgt.

Wird nach Anfüllen der Bottiche mit einer Kupfervitriollösung, welche noch 2 bis 3pCt. freie Schwefelsäure enthält, das elektrolytische Verfahren eingeleitet, so durchläuft der von der Dynamomaschine kommende Strom zunächst eine Reihe von Messinstrumenten, tritt dann in das gekörnte Kupfer des ersten Bottichs ein und geht hernach in gleichmässiger Verteilung

durch die Lösnng über auf die Kathode nnd von dort durch die Schleifbürste zur Anode des nächsten Bottichs. — Die Bottiche sind in Gruppen von 40 Stück hintereinander geschaltet, ein Umstand, der zur Vermeidnng von Erd- und Nebenschlüssen äusserste Reinlichkeit und vollständige Isolierung der Bottiche erfordert.

dergeschlagenen Kupfers ist nicht fester als der eines Astes in einem Brett. Die Warzeu würden bei der Bearbeitung eines solchen Rohres heransfallen und so dasselbe nnbranchbar machen. —

All diese Erscheinungen werden völlig nnmöglich gemacht durch das Glättwerkzeng, welches in Form eines Achatstückes



Die heim Elmore-Verfahren zur Verwendnng gelangende Stromdichte beträgt je nach der gewünschten Knpferqnalität bezw. Härte desselhen 200 bis 600 Amp. pro □m Kathodenfläche, sie ist somit 10 Mal grösser als in den meisten Kupferaffinerieen.

Schon bei einer Stromdichte von 200 Amp. per □ m würde jedoch die Struktnr des auf der rotierenden Kathode niedergeschlagenen Kupfers vollständig krystallinisch werden, es würden sich in Bälde Warzen nnd sonstige Unebenheiten bilden, wenn nicht — was nun das Wesentliche des Elmore-Verfahrens ist — dnrch ein Glättwerkzeug die Molecüle geordnet nnd glatt gestrichen würden. Ohne dieses Glättwerkzeug sind Auswüchse an der Kathodenfläche hinnen wenigen Stunden möglich nnd keine nachträgliche mechanische Bearheitung ist im Stande, diese Warzenbildnngen nnschädlich zn machen.

Der Zusammenharg einer solchen Warze, deren Entstehungsnrsache ein verschwindend kleines Stanbkörnchen sein kann, mit den ührigen Theilen des niedurch leichten elastischen Druck an das sich hildende nnd im Bade sich drehende Rohr angepresst wird.

Dieses Achatstück, welches an einem üher den Bottich ragenden horizontalen Arm hefestigt ist, hewegt sich in der Längsaxe des Rohres auf nnd ah, sodass seine Spnr als eine sehr flachgängige Spirale auf der Kathode erscheint.

Sohald das Glättwerkzeug am Ende des Rohres angelangt ist, wird es durch eine automatisch wirkende Vorrichtung umgesteuert und in entgegengesetzter Richtung weiter geführt.

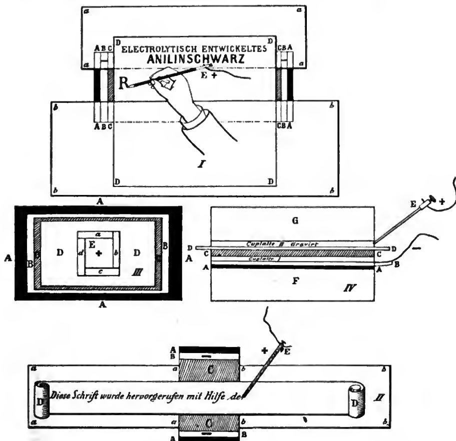
Die zn einem Hin- nnd Hergang benötigte Zeit beträgt nngefähr eine halhe Stnnde, so dass die inzwischen entstandene Niederschlagsschicht ausserordentlich dünn ist. Der Einfluss des Glättwerkzeuges macht sich nicht nur in der Weise geltend, dass die Oberfläche der so erzeugten Röhren vollständig glatt ist, sondern hanptsächlich wird das Gefüge dadurch ein äusserst dichtes nnd feinkörniges.

(Schluss folgt.)

Benutzung electrochemischer Prozesse auf dem Gebiete der Bleicherei, Färberei und Druckerei.

Von
Prof. Dr. Friedrich Goppelsroeder
Mülhausen i. E. (Schluss.)

Alle die Färbungen hervorrufenden oder die Färbungen zerstörenden elektro- Zeugstück *D* angepresst wird. Legt man auf dieses das als positive oder negative Elektrode dienende Plättchen *E*, aus Platin, Gold, Blei oder einem anderen Metalle, welches nicht angegriffen werden darf, so wird beim Durchgehen des Stromes die gerade unter dem Plättchen liegende Stelle des Papiers oder Zeuges gefärbt oder geätzt oder sonst verändert. Damit etwa



chemischen Reactionen, sowie auch die verschiedenen Umwandlungen können mit Hilfe einer einfachen Vorrichtnng (Fig. III) bewirkt werden. Auf der Kautschukplatte *A* ruht die als negative oder positive Elektrode dienende Bleiplatte *B* und hierauf die mit dem zu zersetzenden Elektrolyten getränkte Unterlage von Filz- oder Baumwollzeug *C*, worauf das Papier- oder sich entwickelnde Gase nicht auf die nebenliegenden Flächentheile einwirken, schliesse ich die Metallplatte *E* mit scharf abgeschliffenen, hart aneinander liegenden und noch zu beschwerenden Glasplättchen *a b c d e* ein.

Znm Schreiben und Zeichnen auf weissem oder gefärbten Zeuge, Papier oder Pergamentpapier kann Vorrichtung

(Fig. I) dienen. *A* repräsentirt die zu unterst liegende Kautschukplatte, *B* die negative Bleiplatte, *C* die mit dem Elektrolyten getränkte Unterlage aus Baumwoll- oder Filzzeug. Darüber kommt, soweit nöthig für den Anfang, das weisse oder gefärbte Papier oder Zeugstück *D*, über welches zum Auflegen und Isoliren der Hand die Glasplatte *bbbb* gelegt wird. Nun setzt man den in dieser oder jener Weise construirten Schreib- oder Zeichenmetallstift *E* als positive Elektrode auf. Sofort, wenn zum Beispiel die Unterlage mit Anilinchlorydratlösung getränkt worden war, bildet sich der Buchstabe E in schwarzer Farbe, dann das ganze Wort „Elektrolytisch“ und das zweite Wort „entwickeltes,“ worauf das Zeug vorwärts auf die Glasplatte *a a a a* zum Schutze dieser ersten Linie vor dem Einflusse der negativen Elektrode geschoben wird. Nun schreibe ich die zweite Linie mit dem Worte „Anilinschwarz“ und rücke das Zeug hernach wiederum um diese Linie weiter auf die Glasplatte. In unserer Zeichnung Fig. I setze ich gerade den Stift noch einige Sekunden zur Fertigstellung des ersten Buchstabens *R* der neuen dritten Linie auf. Hätte ich fortgefahren, so würden die beabsichtigten ferneren Linien mit: „Reaktion der an der positiven Elektrode entwickelten Gase Chlor und Sauerstoff auf das Anilin und Vereinigung der durch Deshydrogenation entstandenen Teile in Molekülreste zu Emeraldin und dann zu Anilinschwarz“ beschrieben worden sein. Als elektropositiven Stift zur Entwickelung von Anilinschwarz wende ich meist einen solchen aus Gold an. Die zum elektrochemischen Schreiben oder Zeichnen auf Papier oder Zeug dienenden Stifte kann man mittelst eines Bleistifts herstellen, in welchem man die Graphitstange durch einen Gold- oder Platindraht ersetzt hat. Eine am oberen Ende befestigte Messinghülse mit zwei Schrauben dient für das Festklemmen des Drahtes zum Schreiben und für die Verbindung desselben mit dem positiven Pole der Stromquelle. Das untere Ende des Gold- oder Platindrahtes wird durch momentanes Berühren mit der negativen Platinelektrode je nach Wunsch mehr oder weniger fein rund geschmolzen. Um das Fliessen zu verhindern und ganz scharfe Schriftzüge und Zeichnungen zu erhalten, kann man der Vorsicht halber die Lösung des Elektrolyten, zum Beispiele die Anilinsalzlösung, womit die Unterlage oder auch direkt das Zeugstück imprägniert wird, mit Gummi, Dextrin, Gelatine, Fischleim oder mit einem geeigneten Verdickungsmittel versetzen.

Legt man indigblaues Zeug auf die durch Salpeterlösung getränkte vier- bis achtfache Zeugunterlage, welche ihrerseits auf der als negative Elektrode dienenden Bleiplatte ruht und setzt man einen unten abgerundeten Platinstift als positive Elektrode auf, so erhält man in Folge der Einwirkung der am positiven Pole frei werdenden Salpetersäure auf das Indigotin die Weissätzung der indigblauen Färbung. Wendet man in gleicher Weise mit Salmiak- oder Kochsalzlösung getränktes Türkischrot an, eine negative und eine positive Platinelektrode, so erhält man die Aetzung des Türkischrots, ebenso schön wie man sie in den Fabriken auf bekanntem chemischen Wege erzielt. Beiderlei Aetzungen geschehen sowohl bei Anwendung neutraler als auch angesäuerter oder alkalisch gemachter Lösungen. Wenn in derselben Weise wie auf türkischrotes oder indigblaues Zeug mit Hilfe der Elektrolyse einer Lösung von Salmiak oder der Chlorüre der alkalischen oder erdalkalischen Metalle oder der salpetersauren Alkalien, womit man sie getränkt hatte, auf rohes ungebleichtes Baumwoll- oder Leinenzeug, welche man vorher mit alkalischer Lauge gebleicht hatte, operiert wird, so werden dieselben an der positiven Elektrode schön weiss gebleicht. Man kann die rohen aus vegetabilischer Faser bestehenden Zeuge in ähnlicher Weise auch durch Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure an der positiven Elektrode weiss bleichen. Es hatten also diese neuen Resultate bereits gezeigt, dass man das Bleichen der vegetabilischen Fasern, das heisst die natürlichen Farbstoffe ähnlich wie durch den einen der in der gewöhnlichen Bleicherei derselben angewandten Prozesse, durch die Rasenbleiche, wo das atmosphärische Ozon und namentlich das Wasserstoffsuperoxyd wirken, oder durch die künstliche Bleiche mit Hilfe des Chlors, respektive des Chlorkalks, auf elektrochemischem Wege zu bewirken vermag.

Will man eine vielleicht viele Meter lange Zeugbande elektrolytisch zum Beispiel in Anilinschwarz überschreiben und verhüten, dass die in intensiver Färbung erhaltene Schrift durch zu langes Aufliegen, in Folge der Einwirkung des an der negativen Elektrode sich entwickelnden Wasserstoffs, auf das Emeraldin namentlich,

bleicher werde, so bediene ich mich einer in Fig. II skizzirten Vorrichtung, durch welche das auf der Glasplatte *b b b b* liegende Zugband *D* nach jeweiligem Beschreiben mit einigen Buchstaben auf eine nebenliegende Glasplatte *a a a a* vorrückt, wo es in *D* wieder aufgewickelt wird, was sich alles mit Hilfe einer mechanischen Vorrichtung bewirken lässt. Zwischen den beiden Glasplatten *a a a a* und *b b b b* liegt in ähnlicher Weise wie früher schon erwähnt eine Kautschukplatte *A A*, darüber die mit dem negativen Pole verbundene Bleiplatte *B* und hierüber das mit der Anilinchlorhydratlösung getränkte Zeugstück *C C*, woran dann je im Verhältnisse des Fortrückens der Zeugbande *D D*, diese angepresst wird. Beim Berühren mit dem unten abgerundeten Golddrahte, der durch das hohle Bleistift gesteckt und mit dem positiven Pole verbunden ist, erscheint die grüne bis schwarze Schrift. Wird das Anilin, z. B. durch den elektrolytischen Sauerstoff oder das Chlor deshydrogeniert, so bildet sich zuerst Emeraldin und erst durch eine weitere fortschreitende Deshydrogenation das eigentliche Anilinschwarz. Wird Zeug mit dunkelgrünen Schriftzügen in kochende Seifenlösung getaucht, so werden dieselben sofort rein schwarz, während der Weissboden, falls er nicht rein wäre, nach einiger Zeit die volle Weisse erlangt, worauf nur noch gewaschen zu werden braucht.

Zur Herstellung einer scharfen weissen Zeichnung, z. B. in mehr oder weniger dunklem anilinschwarzem Grunde, auf Papier oder auf Zeug diente mir der Fig. IV. unter Weglassung der Presse dargestellte höchst einfache Apparat. Zwischen dem schweren hölzernen Boden F einer Kopierpresse und der senkrecht beweglichen eisernen Platte liegt zu unterst eine Kautschukplatte A und hierauf eine Bleiplatte B als negative Elektrode, auf welcher eine vergoldete nicht gravirte Kupferplatte I ruht. Dieser folgt eine mit Anilinsulfatlösung getränkte Filzzeugunterlage C, an welche das trockene zu bedruckende Zeug- oder Papiermuster D angepresst wird. Schliesslich wird die zweite ebenfalls vergoldete, aber gravirte Kupferplatte II und als oberstes Endglied noch eine bewegliche Holzplatte G aufgelegt. Wird nun die Presse zugeschraubt und die Spitze eines mit dem positiven Pole verbundenen Kupferdrahtes E in eine kleine Vertiefung einer der schmalen Kanten der gravirten Kupferplatte II angedrückt, so tritt sofort die electrolytische Reaktion ein, welche sich dem Gehör in Folge des Entweichens von Gasen kundgiebt. Oeffnet man, je nach der beabsichtigten geringeren oder stärkeren Intensität der Färbung des die weisse Zeichnung einschliessenden Bodens nach einigen bis höchstens dreissig Sekunden den Strom, so findet man auf dem Papier oder Baumwollzeuge die scharfe weisse Kopie der Gravüre in anilinschwarzem Grunde. Nach Hervorrufung des Bildes braucht man das Zeugstück nur noch zu waschen, um das Anilinsulfat zu entfernen und, wenn nötbig, ein kochendes Seifenbad folgen zu lassen, um das Weiss zu vervollkommnen. Diese auf electrochemischem Wege erhaltene scharfe weisse Kopie in anilinschwarzem Grunde einer feinen, in eine Kupferplatte gestochenen Gravüre beweist deutlich die Anwendbarkeit dieses neuen Gebietes für künstlerische Reproduktionen.

Auch mit als die eine der Elektroden dienenden Metallplatten, welche die Zeichnung in Relief bringen, sowie mit einer eigens construirten auch die eine Elektrode bildenden Walze hatte ich auf weissen und gefärbten, mit den betreffenden geeigneten Elektrolyten imprägnirten und auf der anderen Elektrode liegenden Geweben operirt, wodurch verschiedenartige Effekte erzielt wurden.

Noch ein Beispiel muss ich erwähnen, welches beweist, dass man mit Hilfe des galvanischen Stromes auch einen solchen Farbstoff auf den Fasern fixiren kann, welcher an und für sich in den gewöhnlichen beim Färben anwendbaren Flüssigkeiten unlöslich ist, also nicht als solcher zum Färben oder Bedrucken dienen kann, indem man ihn nämlich mit Hilfe der Elektrolyse in eine hydrogenirte Form überführt, in welcher er sich nun in der anwesenden Flüssigkeit auflöst, so dass er dann auch im gleichen Augenblicke, wo die Reduktion und gleichzeitige Lösung geschieht, in hydrogenirter Form die Fasern durchtränkt, um hernach an der Luft die aufgenommenen Wasserstoffatome durch Oxydation wieder zu verlieren und als ursprünglicher Farbstoff auf den Fasern fixirt zu bleiben. Legt man z. B. ein mit einer Mischung von höchst fein geriebenem Indigo und einer wässerigen Lösung von Aetzalkali oder Aetzkalk getränktes weisses Zeug auf ein die eine Elektrode bildendes Metallblech, wird hierauf die zweite aus einem Metallplättchen bestehende Elektrode aufgelegt oder ein diese Elektrode

bildendes metallisches Wälzchen auf dem Zeuge hin und her bewegt, so wird im Augenblicke, wo der Strom hindurchgeht, das Indigoblau zu Indigoweiss hydrogenirt, so dass sich die gelbe oder grüngelbe Küpe bildet, welche man schon äusserlich an dem Kupferindigoglanz und an dem charakteristischen Küpengeruch erkennt. Hat man schliesslich das auf solche Weise von einer Indigoküpe durchdrungene Zeug der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so ist dasselbe nach darauf folgendem Waschen solid indigoblau gefärbt. Zu den Elektroden verwendete ich hier Platin oder Blei. Zu solchen Reaktionen, welche an der negativen Elektrode stattfinden, gehören auch meine Versuche, um die Metalle aus ihren Salzlösungen, womit die Fasern getränkt werden, auf diesen mit Hilfe des elektrolytischen Wasserstoffs niederzuschlagen, ferner das Niederschlagen der als Beizen dienenden Metalloxyde, welche nachher ausgefärbt werden können, aus ihren Lösungen, sowie die Bildung und gleichzeitige Fixation der Farbstofflacke mit Hilfe der Elektrolyse eines Gemisches von Metallsalzlösung und Farbstoff, sei es in gelöster oder in teigiger Form, ebenso auch die Versuche, aus höheren Oxyden niedere zu erhalten und gleichzeitig auf der Faser zu fixiren. Hierher gehören auch diejenigen Reaktionen, welche sich auf das Anketten von Wasserstoff an die Farbstoffe stützen, und durch welche diese sich in farblose Substanzen, in Leukoverbindungen umwandeln, aus denen sie hernach durch Wiederwegnahme des hinzugetretenen Wasserstoffs regenerirt werden können, was auch durch Umkehren des Stromes, also durch Einwirkung des elektrolytischen Sauerstoffs geschehen kann.

Wenn ich schliesslich auch wieder bei diesem Anlasse auf die Möglichkeit der Anwendung dieses von mir angeregten Gebietes der Farbelectrochemie in der chemischen Telegraphie hindeute, so möchte ich darauf aufmerksam machen, dass die von mir auf Papier, Pergamentpapier, Baumwoll- und Leinenzeug und auf anderen Medien entwickelten und gleichzeitig fixirten Farbstoffe, wie Anilinschwarz, Canarin u. s. w. sich durch grosse Haltbarkeit vortheilhaft vor allen früher in der chemischen Telegraphie entwickelten Färbungen durch Berlinerblau, rothes Cuproferrocyanür und Jodstärke auszeichnen. Ebenso geeignet erscheinen mir die Weissätzungen, z. B. auf indigoblauem Grunde. Die Bildung der Oxycellulose auf mit oxydirenden Agentien getränktem Baumwoll- oder Leinenzeug oder auch auf Papier kann als eines der Beispiele für die Möglichkeit der Herstellung unsichtbarer und unveränderlicher Zeichen, Schriftzüge u. s. w. dienen, welche erst beim nachherigen Ausfärben sichtbar werden.

Diejenigen Leser obiger Zeilen, welche sich für die Einzelheiten meiner Arbeiten interessiren, verweise ich erstens auf: Oesterreichs Wollen- und Leinen-Industrie, V. Jahrgang 1885 und VI. Jahrgang 1886, wo ich in siebzehn Nummern mit 11 Tafeln und 22 Figuren „Ueber Darstellung der Farbstoffe, sowie über deren gleichzeitige Bildung und Fixation auf den Fasern mit Hilfe der Electrolyse" geschrieben hatte. Der Leser findet dort auch alle meine seit dem Jahre 1875 gemachten Publikationen über dieses Gebiet aufgezählt. Ich verweise zweitens auf: meine 1889 publizirten „Farbelectrochemischen Mittheilungen", worin ich die von mir bei Anlass der zu Manchester im Jahre 1887 stattgefundenen Royal Jubilee Exhibition ausgestellten farbelectrochemischen Resultate an der Hand von Abbildungen beschrieb, dann drittens auf: die drei Auflagen des Hilfsbuchs für die Electrotechnik von Grawinkel und Strecker, worin einige Hauptresultate aufgezählt sind; schliesslich viertens auf: meine Publikation: „Studien über die Anwendungen der Electrolyse zur Darstellung, zur Veränderung und zur Zerstörung der Farbstoffe, ohne oder in Gegenwart von vegetabilischen oder animalischen Fasern" in der Illustrirten Separat-Ausgabe der Electrotechnischen Rundschau, Nummer 18 und 19, 1891, bei Anlass der Internationalen Electrotechnischen Ausstellung zu Frankfurt am Main.

Zur Wahrung meiner Priorität auf diesem Gebiete, auf welchem ich zur weiteren Vervollständigung meiner längst begonnenen Arbeiten auch ferner experimentiren und publiziren werde, genügen wohl meine seit 1875 gemachten zahlreichen Publikationen, meine Betheiligung an verschiedenen Ausstellungen, sowie das Vorweisen meiner Arbeiten und praktischen Resultate vor einer Reihe von wissenschaftlichen und technischen Korporationen.

Einige Bemerkungen zu dem Aufsatz von F. Mylius und O. Fromm:

Ueber die Abscheidung der Metalle aus verdünnten Lösungen.

(Mitteilung aus der Physik.-techn. Reichsanstalt. Ber. d. D. chem. Ges. XXVII No. 5 S. 630.)

Von

Dr. A. Coehn (Berlin).

Die Verfasser stellen sich die Anfgabe, diejenigen schwarzen pulverförmigen Substanzen zu untersuchen, welche sich sowohl bei der Elektrolyse sehr verdünnter Lösungen der Schwermetalle an der Kathode bilden, wie auch beim blossen Eintauchen von Zink und anderen elektropositiven Metallen in eben diese Lösungen. Die beiden Reihen von Substanzen erweisen sich als nicht identisch und erfahren durch Versuche ihre nähere Charakteristik.

Die schwarze, flockige Masse, mit welcher sich ein Zinkstab beim Eintanchen in eine Lösnng von Kupfersulfat umgiebt, ist nicht Kupfer, sondern eine Kupferzinklegierung. Als solche zeigt sie unter dem Druck des Polierstempels die gelbe Messingfarbe.

Die Erklärung geht von der wohlbegründeten Annahme aus, dass bei der Kombination Zink | Zinksulfat | Kupfer auf dem Knpfer eine geringe Menge Zink gefällt wird, bis die gleichmässige Beschaffenheit beider Pole den Vorgang beendet. Kann nun das Metall, welches das ausfallende empfängt, dieses „verschlucken" — wie die Verfasser den Vorgang der Legierung versinnbildlichen — so bleibt das nrsprüngliche teilweise an der Oberfläche und kann weiter elektromotorisch wirken. Taucht man also einen Zinkstab in eine Lösung von Kupfersulfat, so scheidet sich zuerst für je ein Zinkteilchen ein Knpferteilchen aus; dabei bildet sich Zinksulfat und somit ist die eben gekennzeichnete Anordnnng Zink | Zinksulfat | Kupfer gegeben. Das Kupferteilchen legiert sich mit Zink und sättigt sich damit, bis der Vorgang anfhört. Unterdessen ist in Folge der Diffusion wieder Kupfersulfat an das Zink gelangt nnd der ganze Vorgang beginnt von Neuem.

Die Verfasser haben durch Eintauchen von Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Kupfer, Eisen Legierungen dieser Metalle zu erhalten versucht und zum grossen Teile erhalten mit Silber, Knpfer, Gold, Platin, Iridium, Blei, Zinn, Cadmium. Die Zusammensetzung dieser Legierungen war in einigen Fällen konstant und liess auf das Vorhandensein einer chemischen Verbindnng schliessen; es waren das Cu_2 Cd, Au Cd_3, Cu_3 Sn.

An die hierauf bezüglichen ebenso sorgfältig durchgeführten wie klar erörterten Versnche möchte der Referent sich gestatten, einige Bemerkungen zu knüpfen. Bedingung zum Entstehen einer Legierung auf die bezeichnete Weise scheint zn sein, dass sich das Metall der Lösung auf dem eingetanchten pulverförmig abscheidet. In allen den Fällen, in welchen das anlangende Metall sich cohärent ablagerte, liess sich in dem Ueberzuge das Metall der Unterlage nicht (oder nur in geringen Spuren) nachweisen. Die Abscheidung erfolgt aber in dichter Form immer dann, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit eine bestimmte Grenze nicht überschreitet.

Die Reactionsgeschwindigkeiten der von den Verfassern angestellten Versnche folgen der Spannungsreihe der Metalle in der betreffenden Lösnng. Je weiter das eingetauchte Metall von dem der Lösung in der Spannungsreihe entfernt ist, desto stürmischer wird die Umsetznng erfolgen. Das anlangende Metall wird gleichsam mit zu grosser Stromdichte niedergeschlagen, es findet nicht Zeit zur Krystallisation. Dadurch aber bedeckt es nicht das darnnter liegende Metall; beide stehen jetzt in der Lösnng einander gegenüber und es findet der von den Verfassern gekennzeichnete Vorgang statt, welcher zur Bildnng von Legierungen führt.

In Schwefelsäure ist die Spannungsreihe nach Poggendorf für die hier in Betracht kommenden Metalle: Zn, Cd, Fe, Sn, Pb, Cu, Ag, Au, Pt.

Beim Eintauchen von Zink fanden die Verfasser pulverförmige schwarze Niederschläge, welche aus Legierungen bestanden in Lösnngen von Cu, Ag, Au, Pt. Das näher stehende Blei gab einen granen Niederschlag, welcher nur aus Blei bestand.

Cadmium ergab schwarze, pnlverförmige Abscheidungen mit den entfernteren Metallen Cn, Ag, Au, Pt. Bleilösung gab krystallisierte Abscheidnng aus reinem Blei. Die Verfasser sind über dieses Resultat verwundert; nach dem hier Ausgeführten ist es ein notwendiges.

Eisen lieferte schwarzes, stark eisenhaltiges Pulver nur mit dem ganz entfernt stehenden Platin, während das näher stehende Kupfer in roter Farbe ausfällt und sich als rein erwies. Silber und Goldlösungen scheinen, da die Verfasser das

Eisen nur mehr flüchtig untersuchen konnten, nicht genügend geprüft zu sein. Es konnten daraus keine Legierungen isoliert werden, es ist aber zu erwarten, dass sie vorhanden sind.

Zinn bildet in Silberlösung pulverförmig-schwarze zinnhaltige Niederschläge. Deshalb ist mit Sicherheit anzunehmen, dass die noch weiter abstehenden ohne bestimmtes Resultat geprüften Gold- und Platinlösungen dasselbe Ergebnis liefern werden. Aus Kupferlösung scheidet sich das dem Zinn nahestehende Kupfer in grauen Krystallen ab. Diese Abscheidung bildet die einzige Ausnahme von der aufgestellten Regel. Es wäre, da Eisen reines Kupfer liefert, für Zinn dasselbe zu erwarten gewesen. Nun nimmt aber gerade dieser Körper auch im Uebrigen eine Sonderstellung ein. Er bildet eine feste chemische Verbindung Trikupferzinn, auf dessen besondere physikalische Eigenschaften in der besprochenen Arbeit eingehend hingewiesen wird.

Blei fällt aus Platinlösung eine Legierung mit hohem Bleigehalt, über welche die Verfasser noch näher berichten wollen. Gold wird wie zu erwarten schwarz und bleihaltig gefällt. Das näher stehende Silber schlägt sich zuerst dunkel und nach der Meinung der Verfasser wohl etwas bleihaltig nieder, geht aber sehr bald in reines Silber über Das noch näher stehende Kupfer muss sich darnach auf Blei dicht und rein niederschlagen. Die Verfasser finden es rotbraun und bleihaltig, während der Ref. bei seinen früheren Versuchen ähnlicher Art beim Eintauchen von Blei in Kupfersulfatlösung das Kupfer dicht und hellrot, also sicher bleifrei, erhielt. Das Blei muss dabei sorgfältig von Verunreinigungen freigehalten werden.

Kupfer liefert nur noch mit den äussersten Gliedern, Gold und Platin, pulverförmig-schwarze kupferhaltige Legierungen, während das benachbarte Silber sich in reinen Krystallen niederschlägt. Den anfänglich auftretenden dunkleren Anflug hätten die Verfasser nicht wahrgenommen, wenn sie reines elektrolytisches Kupfer benutzt hätten Dasselbe erhält, wenn man es frisch in eine stark verdünnte Silberlösung taucht, eine sehr eigenartige Rosa-Tönung. Der vor einiger Zeit gemachte Vorschlag des Ref., galvanoplastische Gegenstände in dieser Weise zu färben, wird mehrfach benutzt.

Der Zweck dieser Zusammenfassung der interessanten Versuche war, zu zeigen, dass die Resultate sich a priori bestimmen lassen; Legierungen sind nur dann zu erwarten und werden stets erhalten in den Fällen, in welchen die Potentialdifferenz des ausscheidenden und des gelösten Metalls eine bestimmte Grösse (ca. Sn, Cu) übersteigt. Dass von der Potentialdifferenz die Reaktionsgeschwindigkeit abhängt, lässt sich durch einen Versuch zeigen. Auf Eisen schlägt sich Kupfer dicht nieder, also nach unserer Annahme langsam. Man kann Eisen schnell durch Kupfersulfat ziehen, ohne dass sich Kupfer darauf gebildet hat. Auf Zink dagegen erfolgt der Niederschlag pulverförmig, also zu rasch. Es gelingt nicht, reines Zink durch Kupfersulfat zu ziehen, ohne dass es sich schwärzte. Wohl aber kann man hier die Reaktion verzögern, wenn man Zink verwendet, das durch Liegen an der Luft oxydiert ist. Das metallische Zink wirkt durch die unreine Oberfläche hindurch, aber der Vorgang ist verzögert, man kann das Zink ohne Kupferabscheidung wieder herausziehen oder aber man erhält das Kupfer nicht als shhwarzes Pulver — mit Zink legiert — sondern rot und dicht. Auf diese Weise war die Dichtigkeit der den Niederschlag erzeugenden Lokalströme vermindert worden, indem das Potential des einen Metalls herabgesetzt und so dem des andern genähert wurde. Bei gleichbleibender Potentialdifferenz der Metalle würde eine Verminderung der Stromesdichtigkeit eintreten, wenn der Widerstand sich vergrösserte. Dies lässt sich besonders schön experimentell belegen. Löst man $Cu\,Cl_2$ in Wasser und taucht ein Stück Aluminium in die Lösung, so tritt sofort die pulverförmig-schwarze Ausscheidung ein, welche sicher eine Legierung von Kupfer und Aluminium ist. Wird der Vorgang dadurch verzögert, dass ein schlechter Leiter dem Lösungsmittel zugefügt wird, so ist das Resultat ein ganz anderes. Taucht man Aluminium in eine alkoholische Lösung von $Cu\,Cl_2$, so erhält man einen glänzend roten, ausserordentlich festhaftenden Kupferüberzug auf dem Aluminium.*)

Der zweite Teil der angeführten Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der schwarzen Pulver, welche bei der Elektrolyse aus verdünnten Metalllösungen an der Kathode entstehen. Dieselben enthalten zum Teil Wasserstoff occludiert, zum andern Teil bestehen sie aus dem

*) Coehn, Elektrotechn Ztschr 1894 S. 88.

reinen Metall in anscheinend amorphem Zustand, aus dem sie freiwillig, oft unter Wasserstoffabgabe, in den krystallinischen übergehen.

Metallurgisches Laboratorium d. Kgl. Techn. Hochschule.

Referate.

Elektrische Eigenschaften des Thalliums. (The Electrician. 12. Jan 1894, S. 262.)

In einem Vortrag, den Mr. W. H. Steele vor der Roy. Soc. of Victoria gehalten hat, beschreibt derselbe seine Untersuchungen über die physikalischen Constanten des Thalliums. Der spez. elektrische Widerstand dieses Elements beträgt 20 200 C. G. S. Einheiten bei 20° C., mit einem Widerstandscoëfficienten von 0,00392 in der Nähe dieser Temperatur. Der Coëfficient der linearen Ausdehnung durch die Wärme wurde zu 0,0000225 für 1° C. gefunden.

Zur quantitativen elektrolytischen Bestimmung des Bleis. A. Kreichgauer. (Ber. d. d. chem. Ges. 1894 p. 315.)

Verfasser hat die Vorschläge von Medicus, Ber. 1892 p. 2490, die Bestimmung des Bleis im Bleiglanz betreffend, eingehend ausgearbeitet und berichtet hier über die elektrolytische Fällung des Bleis.

Zunächst stellt er den Einfluss der Concentration der Salpetersäure fest. Bei einem Verhältniss von 1 Theil Salpetersäure 1,4 zu 5 Theilen Wasser und Waschen des ausgeschiedenen Bleisuperoxyds (aus Bleinitrat) mit etwa 20 ccm absoluten Alkohols erhielt er Differenzen von + 0,32 bis + 0,54 pCt. im Analysenresultat, bei einem Verhältniss 1 : 6 und einmaligem Waschen mit Alkohol solche von + 0,88 bis + 0.33 pCt., bei zweimaligem Waschen mit Alkohol solche von — 0,02 bis — 0,08 pCt., während bei einem Verhältniss 1 : 7 ohne Waschen mit Alkohol Differenzen von + 0,29 bis + 0,3 pCt., mit einmaligem Waschen solche von + 0,03 bis — 0.07 pCt. und mit zweimaligem Waschen solche von — 0,07 bis — 0,12 pCt erhalten wurden. Demnach wäre ein Verhältniss der Säure zum Wasser von 1 : 7 und zweimaliges Waschen mit absolutem Alkohol das Richtige. Weiter stellte er bezüglich des Trocknens fest, dass nicht mit Alkohol gewaschenes Bleisuperoxyd nach ¼stündigem Trocknen schon bei 120° und mit Alkohol gewaschenes Superoxyd schon nach 5 Minuten Trocknen bei dieser Temperatur wägefertig ist. Es wäre also nicht die Art des Trocknens (bei 200°, siehe vorstehendes Referat) von Einfluss auf die Bestimmung, sondern einzig und allein das Verhältniss der Säure zum Wasser und das Waschen mit Alkohol. — Versuche, die über 40 Stunden lang im Gange gehalten wurden, ergaben keine Wiederauflösung des Superoxyds entgegen dem Bericht des Münchener elektrochemischen Laboratoriums. — Was die Wasseranziehung des Niederschlages anbelangt, ist dieselbe fast Null, wenn man mit Alkohol wäscht. Diese Wasseranziehung ist übrigens unabhängig von der Menge des abgeschiedenen Bleisuperoxyds, sie rührt nach dem Verfasser vielmehr von einem minimalen Gehalt an Salpetersäure her, so dass der Fehler bei kleinen Mengen Bleisuperoxyd schwerer ins Gewicht fällt als bei grösseren.

Ueber die auf solche Weise festhaftend niederzuschlagenden Mengen Bleisuperoxyd theilt der Verfasser mit, dass man auf 139 qcm Oberfläche einer selbstverständlich vorzüglich gereinigten Platinschale bis zu 1,8 g Superoxyd abscheiden kann; allerdings verwendet er dabei sehr geringe Ströme (0,2—0,4 ccm Knallgas pro Minute) und lässt die Elektrolysen über Nacht gehen. — Wichtig ist auch noch, dass die Elektrode etwa in der halben Schalenhöhe eingestellt wird, da man dann das Bleisuperoxyd bequem ohne Stromunterbrechung mittels des Hebels auswaschen kann.

Ueber das Cerbichromat und die Trennung des Cers von Lanthan und Didym. M. G. Bricout. (Compt. rend. 1894. 145.)

Verfasser hat die von Erk*) studirte Einwirkung des elektrischen Stromes auf Cersalze wieder aufgenommen in der Hoffnung, eine Trennung des Cers von Lanthan und Didym zu erreichen, und hat sich dabei mit Vortheil einer chromsauren Lösung bedient, wobei überdies ein noch nicht studirtes Cerbichromat auftrat.

Eine durch Auflösen von Cercarbonat in Chromsäure erhaltene schwach saure Lösung wurde der Einwirkung eines Stromes von 2,5—3 Volt Spannung ausgesetzt und hierbei eine positive Elektrode von grosser Oberfläche angewandt. Es scheidet sich auf dieser sofort ein krystallinischer Beschlag ab, der die Zusammensetzung: CeO_2, $2\,CrO_3$, $2\,H_2O$ hat. Dieser Körper bildet kleine orangerothe glänzende Krystalle, ist löslich in Säuren und giebt die Reactionen der Cersalze. Kaltes Wasser, in welchem er ganz unlöslich ist, zersetzt ihn kaum, durch kochendes Wasser aber wird er rasch in ein gelbes Chromat übergeführt, welches durch längeres Digeriren alle Chromsäure abgiebt und Cerhydroxyd hinterlässt. Lanthan und Didym, welche keine höheren Oxyde bilden, gaben, auf gleiche Weise behandelt, keine Ausscheidung am positiven Pol. Verfasser konnte so aus den aus Cerit hergestellten käuflichen Oxyden direkt reines Cersalz erhalten.

Ueber die Darstellung von metallischem Lithium. M. Guntz. (Compt. rend. 117, 732.)

Die Darstellung von metallischem Lithium durch Elektrolyse erscheint als eine leichte Operation, jedoch ergiebt sich bei quantitativen Arbeiten, dass die Ausbeute sehr veränderlich ist, je nach der Art des Versuchs und im Allgemeinen äusserst gering im Vergleich zur angewandten Stromstärke. Die Ausbeute wird am grössten, je geringer die angewandte Schmelztemperatur ist. Das reine Lithiumchlorid schmilzt bei 600°, ein Gemisch aus gleichen Theilen Lithiumchlorid und Kaliumchlorid bei 450°, ein solches aus gleichen Molekülen der beiden Salze bei 380°. Am besten eignet sich jedoch das Gemisch aus gleichen Theilen zur Gewinnung des metallischen Lithiums, denn es lässt sich leicht etwas unter

*) Ztschr. f. Chemie 1871, p. 100.

450° geschmolzen halten und verliert überdies durch die Elektrolyse Lithiumchlorid, so dass es sich dem leicht schmelzbaren Gemisch gleicher Moleküle nähert.

Zur Darstellung grösserer Mengen Lithiums erhitzt man 200—300 g des Gemisches in einem Porzellantiegel mit dem Bunsenbrenner zum Schmelzen und wendet als positive Elektrode einen Kohlenstab von 8 mm Durchmesser, als negativen einen Eisendraht von 3—4 mm an, der sich in einem Glasrohr von 20 mm Durchmesser befindet. Bei einer Stromstärke von 10 Amp (20 Volt Spannung) geht die Zersetzung rasch vor sich und nach Verlauf einer Stunde hat sich das metallische Lithium mehr als 1 cm über das äussere Niveau erhoben. Das abgeschiedene Metall welches sich nicht entzündet, bringt man nach Stromunterbrechung mit einem eisernen Löffel in eine sehr trockene Giessform. Es ist frei von Eisen und Silicium und enthält nur 1 bis 2 pCt. seines Gewichtes an Ka.

Arbeitet man dagegen mit dem reinen Lithiumchlorid bei 700°, so verbindet sich das am negativen Pol abgeschiedene Lithium mit dem Lithiumchlorid zum Lithiumsubchlorür Li_2Cl, welches als schlechter Leiter den Strom schwächt sich in der geschmolzenen Masse aber auch vertheilt und mit dem am positiven Pol entwickelten Chlor unter Feuererscheinung wieder Lithiumchlorid regenerirt.

Zur Elektrolyse der Alkalichloride. F. Oettel. (Chemiker-Ztg. 1894, p. 69.)

Verfasser knüpft an ein in der Chemikerzeitung 1893, 1933 erschienenes Referat über einen Vortrag von Nourrisson an und berichtigt zunächst dessen Berechnung der Zersetzungsspannung einer Natriumchloridlösung. Diese ergiebt sich aus den thermochemischen Daten.

— (Na, Cl. H_2 O) — (H_2 O) + (Na, O, H, H_2 O) in Grammcal.

$$- 96150 - 68360 + 111810 = 53060$$

zu $\frac{53060}{23067} = 2{,}30$ Volt und nicht 2,02 Volt, wie Nourrisson angiebt, der auch die Bildungswärmen nebenbei entstehender Hypochlorite und Chlorate mit in Rechnung zieht, die aber nicht durch Elektrolyse, sondern durch secundäre chemische Processe entstehen.

Die Zersetzungsspannung lässt sich direkt messen, wenn man Elektroden mit rauhen Oberflächen anwendet. Auf dieser verdichtet sich eine genügende Menge der elektrolytischen Reaktionsprodukte, so dass nach raschem Unterbrechen des Stromes die Zersetzungszelle als Accumulator fungirt, dessen Spannung mit Hilfe eines Instrumentes von hohem Widerstande und guter Dämpfung rasch gemessen werden kann und in diesem Falle sicherlich der Zersetzungsspannung gleich ist. Verfasser fand auf diese Weise mit Schwarzblechkathoden und Retortenkohlenanoden nach vorherigen Strömen von 3—60 Atmosph. in der That eine Spannung von 2,25—2 28 Volt.

Was das Entstehen von unterchlorigsauren und chlorsauren Alkalien anbelangt, so bilden sich diese durch Diffusion der Kathoden- und Anodenflüssigkeit ineinander, werden auch teilweise durch Reduktion an der Kathode, teilweise durch Elektrolyse wieder zerstört. Das Auftreten von Sauerstoff neben Chlor bei der Elektrolyse der Alkalichloride hat seinen Grund darin, dass sich Alkali bildet, welches ebenfalls elektrolysirt wird, zumal sein Widerstand geringer und seine Zersetzungsspannung nur 1,5 Volt beträgt.

Anders verhalten sich die Chloride von Magnesium und Calcium, wie Fogh nachgewiesen hat, sie liefern reines Chlor, da die entstehenden Hydroxyde schwer bezw. unlöslich sind, sich also nicht an der Stromleitung betheiligen.

Herstellung von grossen Retortenkohlen. (La Lumière Electrique 1894, 48.)

In einem Bericht an die Deutsche Gasgesellschaft lenkt M. Hempel die Aufmerksamkeit auf den hohen Preis grosser Retortenkohlen, welche heutzutage als Elektroden bei den elektrolytischen Prozessen, besonders bei der Fabrikation von Chlor und Soda durch die Elektrolyse von Kochsalz verwendet werden. M Hempel regt an, ob es nicht möglich wäre, den Retortenkohlen direkt die Form von ebenen Platten zu geben. Es würde zu diesem Zwecke genügen, Retorten mit ebenen hintern Wänden zu verwenden, oder in das Innere der Retorten an der Stelle, wo sich die Kohle abscheidet, Gusseisenplatten zu setzen Man könnte auch die Stromzuführungsdrähte aus Kupfer oder Eisen im vornherein einführen, da dieselben in die fertige Kohle nur sehr schwer gutschliessend einzufügen sind.

Quantitative Analyse durch Elektrolyse. Alexander Classen. (Ber. d. d. chem. Ges. 1894 p. 163.)

Zur elektrolytischen Bestimmung des Bleis. Für die von Luckow angegebene Ausfällung des Bleis als Bleisuperoxyd in salpetersaurer Lösung wurden genaue Fällungsbedingungen im elektrochemischen Laboratorium der technischen Hochschule in München ausgearbeitet, indem ermittelt wurde, dass je nach Stromdichte und Temperatur der Zusatz verschiedener Mengen Salpetersäure erforderlich ist. Die Stromdichte selbst ist nun wieder abhängig von der Beschaffenheit der Anode, bei sehr glatten Oberflächen darf sie nur 0,05 Amp. bei rauher gewordenen 0,5 Amp pro 100 qcm betragen. Die Menge Superoxyd, die festhaftend niedergeschlagen werden konnte, war aber immer nur gering. — Classen ist nun einen Schritt weiter gegangen und verwendet an der Innenfläche mittelst eines Sandstrahlgebläses mattirte Platinschalen (von G. Siebert in Hanau). Dadurch wird es ermöglicht, auf 100 qcm Oberfläche bis 4 g Bleisuperoxyd mit einer Stromdichte von 1,5 Amp in wenig Stunden niederzuschlagen. Bei gleichzeitiger Erwärmung können so 1 5 g Bleisuperoxyd in 3 Stunden ausgefällt werden. Die Menge Salpetersäure (1,35 bis 1,38 spez. Gew) beträgt 20 Volumprocente. Das Ende der Ausfällung erkennt man, wenn nach dem Aufgiessen von Wasser nach 10—15 Minuten keine Schwarzfärbung der neuen Elektrodenfläche mehr eintritt. Das Trocknen hat bei 180—190° zu geschehen.

Zur Trennung von Blei und Kupfer giebt der Verfasser nunmehr folgendes Verfahren an. Man verdünnt die etwa 0,5 g Blei und 20 ccm conc. Salpetersäure enthaltende Lösung

auf 75 ccm, elektrolysirt mit einem Strome ND_{100} 1,5—1,7 Amp und unterbricht nach einer Stunde; 98—99 % des Bleis sind ausgeschieden, das Kupfer ist noch vollständig in Lösung. Man bringt dann die Flüssigkeit und das Waschwasser in eine zweite gewogene Schale, versetzt mit Ammoniak, bis Blaufärbung eintritt, und giebt dann 5 ccm Salpetersäure hinzu. Auf der Platinschale schlägt man nun das Kupfer mit einem Strome von 1—1,2 Amp ND_{100} nieder, während der Rest des Bleis sich an der (ebenfalls zu mattirenden) gewogenen Platinscheibenelektrode absetzt.

Ist durch Oxydation schwefelhaltiger Producte oder durch Umsetzung Bleisulfat gebildet worden, so führt man dieses zuvor durch Erwärmen mit Ammoniak in lockeres Bleihydroxyd über. Dann giesst man diese Flüssigkeit nach und nach in die Platinschale, welche ca. 20 ccm erwärmte Salpetersäure enthält, und rührt mit der Scheibenelektrode um, wobei sich wieder entstehendes Bleisulfat leicht in der überschüssigen Salpetersäure löst.

Nach dieser Methode lassen sich auch andere Metalle in grösserer Menge abscheiden, ebenso auch Manganperoxyd.

Das Verhalten von Coniferenhölzern zu den Halogensalz-Kupferextractionslaugen. Ed. Jensch. Zts angew. Chem. 1894. 153.

Die elektrolytische Gewinnung des Kupfers nach dem Patente 53782 erfolgte in der Weise, dass aus geschwefelten Kupfererzen mittels Alkali- oder Erdalkalichloridlösungen, welche Kupferchlorid enthalten, das Kupfer als Kupferchlorür ausgezogen wird, welch' letztere Lösung zur Elektrolyse gelangt. Die Erwartungen, die sich an dieses Verfahren knüpften, sind allerdings noch nicht verwirklicht, wohl wegen der unzweckmässigen Apparate für den Auslaugeprozess, wodurch die Kupfererze zu langsam entkupfert werden. Verfasser veröffentlicht nun einige Erfahrungen über das Verhalten der Holzgefässe zu diesen Laugen.

Auf der Versuchsanlage in der Schwarzenberger Hütte im Erzgebirge erfolgte die Auslaugung in 4 rotierenden kegelförmigen Tonnen, 2 von je 0,8 cbm, eine von 6,8 und die letzte von 7,6 cbm Fassungsraum. Die drei ersten waren aus pitch-pine, das schon vorher mit heisser Chlorcalciumlauge behandelt worden war, gefertigt; die beiden ersten Trommeln bewährten sich gut; auch die dritte wurde, nachdem sie einige Zeit sowohl für kalte wie heisse Kupferlaugen durchlässig war, ganz gut. Bei der vierten Trommel aber, die aus polnischem Kiefernholz gefertigt war, barsten nach 22tägigem Betrieb einige Dauben des kleineren Bodens, nachdem schon vorher wie bei der dritten allgemeines starkes Schwinden des Holzes eingetreten war. Dabei zeigte sich, dass eine 4—5 mm tief gehende Verkohlung des Holzes eingetreten war und dass die Dauben so weich geworden waren, dass man mit dem Daumen tiefe Eindrücke herstellen konnte. 200 g des getrockneten Holzes mit Salzsäure ausgezogen, ergaben neben 4,84 g CaO und 0,90 g Fe_2O_3 10,73 g CuO, so dass wohl die Kupfersalze hauptsächlich zerstörend eingewirkt haben müssen.

Ebenso verhielten sich die Fällbottiche aus pitch-pine, dagegen bewährten sich Gefässe aus härtester oberbayrischer Kiefer ganz gut, so dass dieses Material vor dem pitch pine den Vorzug verdient.

Ueber streifenförmige Anordnung galvanischer Niederschläge. U. Behn (Ann. f. Phys. u. Chem. 1894. Bd. 51 S. 105).

Behn studirte ausführlich die schon von Kirmis Pogg. Ann. 158. p. 121, 1876 untersuchte Erscheinung, dass das im Silbervoltameter ausgeschiedene Metall eine bestimmte Zeichnung aufweist, indem am Boden des Platintiegels an der dem positiven Silberdraht gegenüberliegenden Stelle sich ein spezifisch ausgezeichneter Mittelpunkt bildet, von dem aus auf dem Boden und an den Wänden das Metall sich streifenförmig fortsetzt. Während Kirmis die Annahme, dass diese Streifung in Flüssigkeitsströmungen ihren Grund habe, nicht für sehr wahrscheinlich hält, kommt Behn nach einer grossen Reihe von Versuchen, die durch schöne Lichtdrucke illustriert sind, zur entgegengesetzten Ansicht. Kirmis hält zur Erklärung dieser Erscheinung folgende Umstände für massgebend: 1. eine bedeutende elektromotorische Kraft (Minimum 55 Volt), 2. mässige Stromintensität (Maximum 0,28 g Silber pro qcm u. Minute), 3. geringe Concentration der Silbernitratlösung (5—10 %, höchstens 25 %), 4. eine zugespitzte Anode zur besseren Bildung eines Strahlenmittelpunktes.

Behn operierte mit einem cylindrischen zerlegbaren Gefäss aus Platin und erhielt ganz die Zeichnung wie sie Kirmis beschreibt. Den Aufschluss über die Ursache dieser Erscheinung gab erst ein Versuch, bei dem die Vorgänge durch Glasscheiben beobachtet werden konnten. Zwei parallel in geringer Entfernung von einander gestellte Glasplatten wurden mit Paraffin ausgegossen, so zwar, dass ein halbrunder Raum freigelassen blieb, der als Versuchszelle diente. An den Bodenwänden wurde ein Platinblech als Kathode (s. Fig 1) angelegt, als Anode diente

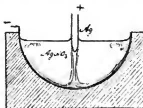


Fig. 1.

ein zugespitzter Silberdraht. Beim Durchgang des Stromes sah man alsdann, wie die an der Anode durch Auflösen von Silber gebildete conc. Silbernitratlösung in einem Faden herabfloss, umgeben von cylindrischen Schichten abnehmender Concentration und nach dem Auftropfen auf dem Boden eine weitere Strömung tangential zur Kathode bewirkte. Die auf der Kathode erhaltene Zeichnung ist nun genau eine solche, wie man sie sich aus dieser Beobachtung selbst konstruieren kann. Von dem unter der Anodenspitze befindlichen Punkt der Kathode breiten sich Linien strahlenförmig aus

und gehen dann auf beiden Seiten in Parallele über. Daraus folgt also zwingend, dass die Flüssigkeitsströmung der Grund der Bildung jener Streifen sein muss. Andere hier nicht genauer zu beschreibende Versuche lehrten in der That, dass die unter dieser Annahme vorausgesehene Streifenanordnung auch wirklich eintrat.

An dem Punkt unterhalb der Anode ist aber auch die grösste Stromdichte vorhanden, zugleich wird er von concentrierter Lösung von höherer Leitungsfähigkeit getroffen, so dass auch die Strommenge eine grössere wird, die auf ihn im Gegensatz zur andern Fläche trifft. Dass aber die Concentrationsänderungen nicht von unmittelbarem Einflusse sind, zeigt der Umstand, dass künstlich hervorgerufene Strömung dasselbe Resultat ergiebt. Die Bildung jener Streifen scheint also davon herzurühren, dass durch die zuerst niedergeschlagenen Krystalle die Strömung an der Kathode sich zerteilt und der weitere Niederschlag fast ausschliesslich zwischen zwei solchen Fäden stattfindet.

Bezüglich der Concentration stellte Verfasser fest, dass die Deutlichkeit der Streifung mit der Concentration zunimmt. Auch bei abnehmender Stromdichte tritt die Streifung deutlicher ein. Dagegen hat die elektromotorische Kraft, d. h. die Spannung zwischen Kathode und Anode, oder richtiger der Widerstand keinen Einfluss. Die Deutlichkeit der Streifung nimmt ferner mit zunehmender Temperatur ebenfalls zu.

Ebenso verhält es sich mit Kupfersulfat, nur giebt es noch bessere, cohärentere Streifung. In der Galvanoplastik sucht man dies deshalb durch Hin- und Herbewegen der zu verkupfernden Gegenstände zu verhindern.

Bleiacetat ergab nur bei sehr geringer Stromdichte und künstlicher Strömung ein günstiges Resultat, da bei hoher Stromdichte grossblätterige Dendriten entstehen, welche die Erscheinung stören. Mit Zinksulfat ergab sich keine Streifenbildung, wenn keine Gasentwicklung, eine sehr feine, wenn solche stattfand. Nickel scheint sich immer in glatter Form niederzuschlagen. —S.—

Ueber einige electrochemische Versuche. A. Voigt. (Zts. angew. Chem. 1894. 107)

Die Verwendung des elektrischen Stromes bei chemischen Versuchen, besonders auf organischem Gebiete ist erst in neuerer Zeit wieder in den Vordergrund getreten und zwar hauptsächlich zur Reduktion von Nitrokörpern. Dabei hat sich das bemerkenswerte Verhalten gezeigt, dass an sich geringfügige Aenderungen in den Versuchsbedingungen, z. B. die Natur der Elektroden, zu sehr verschiedenen Resultaten führen. So erhielt Häussermann durch reduzierende Einwirkung aus Nitrobenzol Azokörper und Benzidin, Gattermann in conc. schwefelsaurer Lösung Amidophenol, und Elbs bei Anwendung von Zinkelektroden Anilin.

Verfasser teilt einige Versuche mit, welche mit Einwirkung des elektrolytischen Wasserstoffs oder Sauerstoffs erfolgten.

Aus α Nitronaphtalinsulfosäure erhielt er bei der Reduktion nur 2% an Naphtylamin, ein grösserer Teil war in Hydrazonaphtalinsulfosäure übergegangen, der grösste Teil unzersetzt geblieben.

Ferner versuchte Verfasser die Bildung von Chinolin durch Einwirkung des elektrolytischen Sauerstoffs auf ein Gemisch von Glycerin, Anilinsulfat, conc. Schwefelsäure und wenig Wasser auszuführen. Das durch Oxydation aus dem Glycerin (Bartoli & Papasogli) entstehende Acroleïn sollte mit Anilin und weiterem Sauerstoff durch Kondensation Chinolin ergeben. Der Erfolg war aber ein negativer, es hatte sich Anilinschwarz und ein Körper von goldgrüner Farbe und scharfem Geruche gebildet, der an der Luft rasch zerfloss und sich zersetzte. In einer Lösung mit conc. Schwefelsäure war kein Anilinschwarz entstanden, dagegen ein hellrotbrauner, gegen Lösungsmittel gleich dem Anilinschwarz indifferenter Körper. Verfasser vermutet eine Erreichung des Zieles mit geringerer Stromdichte oder mit Hilfe von Wechselströmen.

Versuche zur Darstellung von Rosanilin, Safranin, Chrysanilin hatten besseren Erfolg.

Schon früher ausgeführte Versuche mit Glycerin ergaben bei oxydierender Einwirkung im Destillat Acroleïn, Acrylsäure, Ameisensäure und Propionsäure, während Renard (Ann. chim. 5. 17. 303) in angesäuerter Lösung Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Glycerinsäure, Trioxymethylen erhalten hatte. Ein Zusatz von Aceton vermindert die Leitungsfähigkeit ganz bedeutend, Zusatz von Antimonchlorür erhöht sie und es entstehen unter stärkerer Zersetzung Ameisensäure, Akrylsäure, Acroleïn, Oxyisobuttersäure, Propionsäure und Dichlorpropionaldehyd.

Eine Lösung von α Nitronaphtalin in Aceton mit Wasser bis zur beginnenden Ausscheidung versetzt, ergab mit 100 Volt und 2—3 Amp wenig Naphtylamin, dagegen fand sich Nitrostyrol, feine weisslich gelbe Nadeln vom Schmp 57°.

pChloranilin wird unter diesen Umständen fast gar nicht verändert.

Unterwirft man jedoch ein Gemisch aus Nitronaphtalin und p Chloranilin in Aceton und Wasser dem elektrischen Strom, so färbt sich die Lösung bräunlich und an den Elektroden zeigt sich keine Gasentwickelung. Dabei entsteht ein aus Wasser in seidenweichen gelbbraunen Nadeln krystallisierender Körper, welcher noch nicht untersucht ist. —S—

Carborundum. (Oest. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen. 1894. Heft 10.)

Die Entstehung des Carborundums ist Edison zu verdanken, welcher Kohlenstoff in krystallisierter Form, also Diamant, künstlich darstellen wollte. E. G. Acheson wollte dies dadurch erreichen, dass er den Kohlenstoff in vermittelst des elektrischen Stromes geschmolzener kieselsaurer Thonerde aufzulösen und die Krystallisation durch Abkühlen zu erzielen suchte. Bei diesem Versuche, der in einem eisernen Becken ausgeführt wurde, wurden aus einem Gemisch von Kohle und kieselsaurer Thonerde durch einen starken elektrischen Strom nach einer Menge glänzender blauer, sehr harter Kryställchen erhalten, welche für ein Gemisch aus Kohlenstoff und Thonerde gehalten wurden und deshalb den Namen Carborundum (von carbon und corundum) bekamen. Durch die Analyse aber ergab sich, dass sie eine Verbindung von Kohlenstoff und Silicium Si C vorstellten.

Die weitere Darstellung geschah in einem Ofen (Fig. 2) mit Ausnützung der Erfahrung,

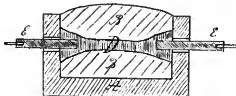


Fig. 2.

dass die Kieselsäure hierbei sehr wesentlich ist. Der Ofen A von den Dimensionen 4" × 4" × 10" (102 × 102 × 254 mm) wurde mit einem aus 40 % Kohle, 40 % Kieselsäure und 20 % Kochsalz bestehenden feinst pulverisiertem Gemisch B beschickt, dann ein Kohlenkern D aus grobkörniger Kohle zwischen den Kohlenelektroden E gebildet und dann das Ganze mit der Mischung B aufgefüllt. Die Kohle der Mischung wurde aus feingepulverten Lampenkohlen gewonnen, als Kieselsäure wurde Sand verwendet, das Kochsalz hatte sich als das Schmelzen erleichternd erwiesen. Dann wurden die Elektroden an den Stromkreis angeschlossen, die Stromstärke betrug 100 - 200 Amp, die Spannung 1 – 50 Volt. Nach dem Schliessen des Stromes entwickelt sich zuerst Kohlenoxyd, welches oben angezündet wurde, alsdann erschienen weisse Dämpfe von Kochsalz und geschmolzenes Salz floss aus. Der Versuch wurde fortgesetzt, bis die Natriumflammenfärbung auftrat und die Stromverhältnisse sich veränderten. In dem Gemisch B, das eine dichte Masse geworden war, hatten sich nun Lagen um die Kohlenschicht D gebildet, die eine verschiedene Zusammensetzung zeigten (Fig. 3). Der Kohlenkern D zeigte keine Ver-

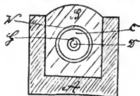


Fig. 3.

änderung, G ist eine schwarzglänzende Masse, die radial von D ausstrahlt. Der dem Kern zunächst liegende Teil ist reiner Kohlenstoff, die entfernter liegenden Teile sind mehr oder weniger mit Krystallen von Carborundum gemischt. Den Teil G umlagert C, das Hauptprodukt und eigentliche Carborundum in hellgrünen Krystallen.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ergiebt sich aus folgenden Analysen.

Zuerst erzeugtes Carborundum.		Mit Kieselsäure erzeugtes Produkt.	
Si	60,51 %	Si	69,19 "
C	30,09 "	C	29,71 "
Al_2O_3	4,78 "	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	0,39 %
CaO	0,17 "	CaO	0,19 "
MgO	0,18 "	MgO	0,06 "
O	4,27 "	O	0,47 "

Das letztere Material wurde auch pulverisiert und mit Wasser aufgeschlemmt; Proben nach 1, 2, 3, 4 Minuten Setzzeit ergaben verschiedene Kohlenstoffgehalte.

Unverändertes Pulver	24,82 %
Pulver nach 1 Minute	25,08 "
" " 2 "	27,06 "
" " 3 "	28,04 "
" " 4 "	29,71 "

Der Teil W des Ofenproduktes bildet eine weissliche oder graugrünliche Masse, welche in niedriger Temperatur entstanden ist, keine Krystalle bildet und wegen seiner Weichheit zu Schleifzwecken nicht verwendet werden kann.

Werden die Carborundumkrystalle gepulvert, mit Salzsäure behandelt, um Eisen und Aluminium zu entfernen, dann mit Natronlauge behandelt und mit Wasser ausgelaugt, hierauf im Sauerstoffstrom zur Rotglut erhitzt und nachher mit Flusssäure behandelt, so erhält man ein Pulver mit ganz geringen Verunreinigungen von folgender Zusammensetzung: Si 69,0, C 30,20, Al_2O_3 und Fe_2O_3 0,49 CaO 0,15

Die Carborundumkrystalle werden von Säuren nicht angegriffen, dagegen werden sie zersetzt durch Schmelzen mit Natronhydrat oder Natriumcarbonat, wobei Kohlenstoff sich ausscheidet und verbrennt und Silicium in kieselsaures Natron übergeht.

Als bestes Mischungsverhältnis für die Darstellung hat sich 20 Teile Kohle, 25 Teile Sand, 10 Teile Salz erwiesen; im Beginn der Operation muss ein grosser Kohlenstoffüberschuss zur Verfügung sein, um den vorhandenen Luftsauerstoff zu binden.

Die Produktionsöfen sind wenig von dem oben beschriebenen verschieden, sie haben eine lichte Weite von 18" (457 mm) bei einer Tiefe von 12" (305 mm) und einer Länge von 6 Fuss (1829), besitzen vier Kohlenelektroden von 2" (51 mm) Dicke und 12" (305 mm) Länge, welche in der Längsrichtung verschiebbar sind. Der Kohlenkern besteht aus grobkörnigen Kohlen, die in einer Schichte von 10" (254 mm) Breite, 1" (25,4 mm) Dicke und 5½" (1675 mm) Länge zwischen den Elektroden eingelegt sind. Die Oefen werden mit Kohle und Oel vorgeheizt und nach jedem Gebrauch wieder abgebrochen, da sich gezeigt hat, dass die Ausbeute mit der öfteren Anwendung herabgeht. Bis jetzt wurden von 4 Oefen 100 Pfd. Carborundum in 24 Stunden geliefert; 4 Pfund des Gemisches liefern etwa 1 Pfund Carborundum.

Der Wert dieses neuen Materials liegt in seiner Unschmelzbarkeit und Unverbrennlichkeit, noch mehr aber in seiner Schmirgel und Korund übertreffenden Härte, so dass es in der Stahl-, Eisen-, Glas- und Porzellanindustrie und ebenso in der Diamantschneidekunst Verwendung finden wird.

Im Anschluss an diese Mitteilungen des Ingenieurs R. Volkmann werden noch einige interessante Bemerkungen gemacht.

Bezüglich der Aufschliessung dieses schwierig zu behandelnden Körpers giebt O. Mühlhäuser in der Zts. anorg. Chem 1893, S. 105, eine Methode an, nach welcher man im Stahlmörser vorpulvert, dann im Achatmörser aufs feinste verreibt und nach dem Schlämmen das in Suspension befindliche Pulver verwendet

und mit Natriumhydroxyd und Natriumcarbonat schmilzt.

Ferner wurden von der Fabrik für Schleif- und Polierartikel des Herrn Eduard Frey in Wien Versuche gemacht über den Wert des Carborundums als Schleifmaterial. Dabei zeigte sich, dass Carborundum dem besten Naxosschmirgel an Härte und Schneidekraft weit überlegen ist. Feine Stahlinstrumente werden, da sich nur wenig Wärme entwickelt, beim Schleifen nicht blau, was bei den Naxosschmirgelrädern oft nicht vermieden werden kann. Der Preis des Carborundums ist allerdings 4—5 Mal grösser, was der Verwendung bei uns vielleicht ein bedeutendes Hindernis bieten dürfte. M. Kr.

Hirschmann's Flüssigkeitswiderstand. (Lum. él. 1894. 429).

Der charakteristische Teil dieses Widerstands (Fig. 4) ist eine elastische Röhre b,

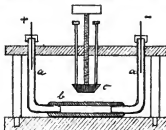


Fig. 4.

welche gestattet, den Querschnitt der Flüssigkeitssäule zu verändern. Dies geschieht durch einen mit Schraube getriebenen Stempel c, welcher den Gummischlauch mehr oder weniger zusammendrückt.

Anwendung von Cuprocuprisulfit für galvanische Bäder. Um bei der Bereitung von cyankalischen Kupferbädern das Entweichen von Cyan zu verhindern, setzt man beim Lösen der Kupfersalze mit dem Cyankalium schwefligsaure Salze zu. Langbein (s. a. E. Z. 1894. 53) verwendet nun zum gleichen Zwecke Cuprocuprisulfit. Dieses Salz, welches in Wasser unlöslich ist, bildet sich als roter Niederschlag, wenn man konz. Lösungen von Kupfervitriol und saurem schwefligsaurem Kali oder schwefligsaurem Ammon mit einander erwärmt; es löst sich aber in Cyankalium auf, und zwar ohne dass sich Cyan entwickelt. Es ist deshalb zur Herstellung von galvanischen Kupferbädern sehr gut geeignet und solche liefern sehr dichte und festhaftende Kupferniederschläge. —L—

Verstählung von Druckplatten. Die zur Herstellung von Druckplatten verwendeten Materialien Kupfer und Zink sind zu weich, um damit eine grössere Anzahl scharfer Abzüge herstellen zu können, man überzieht sie daher vielfach auf galvanischem Wege mit Eisen. Einige bemerkenswerte Vorschriften, welche von Villon in Lum. él. angegeben sind, entnehmen wir aus der Elektrotechn. Zts. 1893. S. 695.

Wasser 400 g, Salzsäure 400 g, Eisen 100 g, Salmiak 100 g, Glycerin 20 g. (An Stelle des Salmiaks kann auch eine 16prozentige Lösung von kohlensaurem Ammon verwendet werden.)

Das Eisen wird in der Salzsäure gelöst, dann wird der Salmiak und das Glycerin, welches das Bad haltbarer machen soll, zugesetzt. Man wendet eine elektromotorische Kraft von 4 Volt an. Der zu verstählende Gegenstand muss jedoch nach einigen Minuten wieder aus dem Bad genommen werden, man reibt mit feinem Schmirgel ab und spült mit Wasser ab, welche Operation 4—5 Mal wiederholt wird. Sodann wird mit heissem Wasser gewaschen und nach dem Abspülen mit kaltem Wasser abgerieben.

Eine andere Vorschrift ist: 10 Kilo Wasser, 2 kg Ferrofluorsilicat, 2 kg Ammoniumfluorsilicat, 0,5 kg Magnesiumfluorsilicat. Nach Chapelle benützt man eine Lösung aus gleichen Teilen schwefelsaurem Eisen und Eisenalaun, dem ein Tausendstel Magnesiumsulfat zugesetzt ist. Die Lösung soll 18—20° Beaumé zeigen. K. R.

Chromsäure für Batterien. (Electrotechn. Zeitschrift 1894. 141).

In den mit Chromsäure als Depolarisator arbeitenden Elementen wendet man nie die reine Chromsäure an, weil dies zu teuer käme, sondern man bereitet sich dieselbe, indem man eine Lösung von doppelt-chromsaurem Kali mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt. In der Elektrotechn. Zeitschr. wird nun in Erinnerung gebracht, dass schon im Jahre 1885 Dr. Joh. Walter in Basel darauf aufmerksam gemacht hat, dass man zu diesem Zwecke besser das Natronsalz $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$ verwenden könne, aber nicht das mit Kochsalz versetzte chromsaure Natron für Färbereizwecke. Die folgende Tabelle zeigt verschiedene Zusammensetzungen der Erregerflüssigkeit sowohl für das Kali- als das Natronsalz und zugleich, dass die Lösung unter A die gehaltreichste ist. Auf solche Konzentration lässt sich die Lösung mit dem doppeltchromsauren Kali nicht bringen, und zudem ist das Natronsalz erheblich billiger.

	Lösung mit $K_2Cr_2O_7$ Bunsen	Lösung mit $K_2Cr_2O_7$ Trouvé	Lösung mit $Na_2Cr_2O_7$ A	Lösung mit $Na_2Cr_2O_7$ B
Bichromat	153	150	150	150
Schwefelsäure	302	450	250	250
Wasser	1840	1000	250	350
Gewicht in g	2290	1600	650	750
Vol. in ccm	2000	1260	425	525
Gew. pro Liter	1145	1270	1530	1430

—L—

Metallüberzüge auf Aluminium. (Bayr. Ind.- und Gew.-Blatt. 1894. 136.

Bis jetzt hat es sich als sehr schwierig erwiesen, das Aluminium mit festhaftenden Metallüberzügen, besonders zum Zwecke der Färbung, zu versehen. Alle Versuche, durch Plattieren, Ansieden oder galvanische Niederschläge dies zu erreichen, sind ohne befriedigendes Resultat geblieben. Um das Aluminium für solche Operationen geeignet zu machen, muss es erst vorbereitet werden, was Wegner durch Eintauchen in eine Cyansilber-Cyanquecksilber haltige Lösung bezweckt, wodurch sich eine Schicht Silberamalgam niederschlägt. Oder man verkupfert Aluminium durch Eintauchen in ein Bad, welches

essigsaures Kupfer, essigsaures Eisenoxyd, Salmiak, Schwefel und freie Essigsäure enthält oder nach G. Buchner in Kupferkaliumoxalat, freie Oxalsäure und Salmiak enthaltendor Lösung.

Nach dem Verfahren des Patentes 73 184 der deutschen Mannesmann-Werke in Berlin werden galvanische Niederschläge erst auf ein durch Aufschmelsen oder Ansieden schon mit einem dünnen festhaftenden Metallüberzug versehenes Aluminiumstück hergestellt.

Das Aufschmelzen geschieht durch Erhitzen von zu Metall reduzierbaren Metallverbindungen, die in Aluminium nicht angreifenden Flüssigkeiten gelöst sind, auf 500° im Reduktionsfeuer oder unter Luftabschluss. Hierzu lassen sich verwenden das in der Porzellanmalerei benutzte Glanzgold oder Glanzsilber, oder eine Mischung von 14–22 Teilen harzsaurem Blei mit 1–5 Teilen Kupferoxyd und der nötigen Menge Terpentinöl, welche nach dem Auftragen und Aufschmelzen einen dünnen Bleikupferüberzug giebt. Oder man nimmt eine Lösung von 17—24 Teilen Silbernitrat in 4—9 Teilen Wasser und 8–14 Teilen Alkohol, welche man unter Lichtabschluss in eine aus 40—53 Teilen Alkohol, 2—5 Teilen Citronensäure, 4—6 Teilen Chlorcalcium und 22–29 Ti Collodium bestehende Mischung giesst. Die Gegenstände werden damit übersogen und nach dem Trocknen der Ueberzug eingebrannt.

Das Ansieden geschieht mit den gut gereinigten und noch nicht getrockneten Gegenständen in einer der folgenden Lösungen:

1. Zinkstaub wird in kochender Natronlauge aufgelöst, nach dem Absetzen mit 5–12 Teilen Wasser verdünnt und zum Kochen erhitzt.

2. Man löst 1 Teil Kupferchlorid oder Eisenchlorid in 8—12 Teilen Wasser, welcher Lösung man noch 2 Teile Chlorkalium zufügen kann, und erhitzt auf 40—50°.

3. Eine konz. Kupfervitriollösung mit $^1/_2$ bis 2 pCt. Kaliumchloratlösung wird zum doppelten oder dreifachen Volum verdünnt und zum Sieden erhitzt.

Auf diese so vorbereiteten Aluminiumgegenstände kann man entweder direkt oder nach vorhergehender Verstärkung der dünnen Metallschicht, irgend welches Metall niederschlagen.

Bücher- und Zeitschriften-Rundschau.

Ostwald, Dr. Wilhelm, Professor der Chemie an der Universität Leipzig. Elektrochemie. Ihre Geschichte und Lehre. Leipzig. 1894. Verlag von Veit & Co. 8—10 Lieferungen à 2 Mk.

Während früher bedeutende Chemiker neben ihren praktischen Arbeiten auch noch Zeit und Muse fanden, mit theoretischen Fragen, sowie insbesondere mit der geschichtlichen Entwickelung ihrer Wissenschaft sich eingehend zu beschäftigen und wir als Frucht dieses Studiums die Werke über die Geschichte der Chemie von Gmelin, Kopp, Dumas, Chevreul, Kekulé etc. entstehen sehen, hat sich seit etwa der Mitte der siebziger Jahre in dieser Beziehung ein völliger Umschwung vollzogen. Die chemische Forschung hat sich, dem Zuge der Zeit folgend, mehr dem realistischen, zum Theil sogar direkt dem materiellen Gebiete zugewendet, und es sind nur wenige Gelehrte, welche Zeit finden, dem Ausbaue der Theorien näher zu treten und auf dem Gebiete der geschichtlichen Forschung sind nur ganz vereinzelt kleinere und dann stets unbedeutende Arbeiten zu verzeichnen.

Um so freudiger ist es daher zu begrüssen wenn ein Forscher mit einem Werke, wie dem vorliegenden, an die Oeffentlichkeit tritt.

Der Verfasser desselben hat sich eine doppelte Aufgabe gestellt. „Einmal beabsichtigte er, die Entwickelung der wissenschaftlichen Anschauungen auf einem der schwierigsten und bestrittensten Gebiete in ihrem Zusammenhange aufzudecken und dann suchte er an einem besonders geeigneten Beispiele die Analyse der Entwickelungsgeschichte eines begrenzten Gegenstandes durchzuführen, um auf diesem Wege einen Beitrag zur Beantwortung der Frage zu liefern, ob es überhaupt möglich ist, für das geschichtliche Werden allgemeine Gesetze aufzustellen."

Mit dem zweiten Theile dieser Aufgabe hat der Verfasser in dankenswerther Weise eine Frage aufgenommen, die wir als ein Vermächtniss Kopp's bezeichnen möchten, der ja auch stets bestrebt war, aus der Geschichte der einzelnen Zweige der Chemie Schlüsse auf die Nothwendigkeit der Entwickelung des Ganzen zu ziehen.

Was aber den ersten Theil der Aufgabe anbetrifft, welche sich der Verfasser gestellt, so lässt die bis jetzt vorliegende erste Lieferung des Werkes bereits erkennen, dass er derselben in vollstem Masse gerecht geworden ist.

Mit grossem Fleisse sind die einzelnen Entwickelungsstadien der Elektrochemie nicht nur ausgearbeitet und beschrieben, sondern auch in ihrem gegenseitigen inneren Zusammenhange behandelt und die aus jeder Theorie, jeder Anschauungsweise sich ergebenden Consequenzen richtig gezogen. Dabei hat der Verfasser ein umfangreiches und oft schwer zu beschaffendes Quellenmaterial ausgiebig benutzt und so manche bisher noch nicht oder wenig bekannte Thatsache ans Licht gezogen.

Im ersten Kapitel des Werkes finden die Vorgeschichte der Elektrochemie von der „Revivication einiger Metalle durch Pater Beccaria" an, sowie die chemischen Wirkungen der Reibungselektricität ihre Behandlung.

Besonders eingehend schildert das zweite Kapitel die Bedeutung Galvani's für die Elektrochemie; die Entdeckung des galvanischen Stromes ist nach der Originalabhandlung Galvani's wörtlich wiedergegeben und ist durch Abdruck der Abbildungen an eben dieser Abhandlung noch besonders interessant und fesselnd gemacht. Im Anschlusse an das Wirken Galvani's für die Elektrochemie finden sodann im dritten Kapitel die Forschungen Voltas, welcher den Schwerpunkt des Problems der elektrischen Wirkungen vom physiologischen auf den physikalischen Boden verlegte, ausführliche Darstellung. Ganz besonderes Interesse bietet der Briefwechsel zwischen Galvani und Volta und ihren gegenseitigen Anhängern, von denen besonders die Briefe Voltas an Gren, den Herausgeber des Neuen Journals für Physik, einen systematischen Bericht über die Elektri-

citätsentwickelung bei der Berührung verschiedener Stoffe vom physikalischen Standpunkte aus geben und somit eigentlich als die ersten Veröffentlichungen über die Volta'sche Theorie angesehen werden können.

Neben Volta finden noch drei andere Mitarbeiter, welche durch Galvani's Entdeckungen zu weiteren Untersuchungen angeregt wurden, eingehende Beachtung, nämlich Alexander von Humboldt, C. H. Pfaff und J. W. Ritter.

Das vierte Kapitel, welches erst in der zweiten Lieferung seinen vollständigen Abschluss finden wird, behandelt die Anfänge der Elektrometrie.

Man darf nach dem bisher Gebotenem dem Erscheinen der weiteren Lieferungen des Werkes mit Spannung entgegensehen.

Erwähnt sei noch, dass die Ausstattung in jeder Hinsicht vornehm und reichhaltig ist.

—r—

Dr. Otto N. Witt. Die deutsche chemische Industrie in ihren Beziehungen zum Patentwesen. (Rud. Mückenberger, Berlin. M. 4,—.)

Das Buch giebt eine Reihe von Vorträgen wieder, welche der Verfasser den Mitgliedern des Kaiserlichen Patentamtes gehalten hat; die Bedeutung des Inhalts dürfte über den dort verfolgten Zweck hinausreichen. Die chemische Industrie ist dem Verfasser verpflichtet für den indirecten Vortheil, welchen er ihr durch den Hinweis der Mitglieder des Patentamtes auf die noch vorhandenen zahlreichen Wünsche erweist; zugleich aber auch für den directen Nutzen, der sich jedem am Fortschritt der chemischen Industrie Betheiligten aus der Darstellung seines Arbeitsgebietes von patentrechtlichem Standpunkte aus ergiebt.

Die oft erörterte Frage, ob ein chemisches Product oder ein Verfahren zu patentiren sei, wird im Sinne der deutschen und im Gegensatz zu ausländischer Gesetzgebung zu Gunsten des Verfahren-Patentes entschieden. „Denn," argumentirt der Verfasser schlagend, „es lässt sich sehr wohl der Fall denken, dass eine nach dem Princip der Stoffpatente geschützte Substanz nachträglich auch als in der Natur fertig gebildet aufgefunden werden könnte. Soll dann die Natur wegen Patentverletzung unter Anklage gestellt und verurtheilt werden?" Der Unterschied zwischen dem patentfähigen chemischen Verfahren und der nicht patentfähigen chemischen Methode erfährt eine Definition, welche das Kennzeichen des Verfahrens in der Anwendung der Methode auf bestimmte Substanzen erblickt. Es liegt an der Complication der in Betracht kommenden Verhältnisse, dass diese Unterscheidungen ebenso wie die zwischen chemischen und patentrechtlichen Aequivalenten trotz aller Schärfe doch subjectivem Ermessen einen breiteren Spielraum gestatten, als ihn die oft weittragenden juristischen Consequenzen erwünscht sein lassen. So findet die Schwierigkeit einer Präcision des Gesetzes ihren Ausdruck in wechselnden Entscheidungen des Patentamtes, wo augenscheinlich Identität der in Betracht kommenden Objecte vorliegt.

Eindringlich zeigt der Herausgeber des „Prometheus" seine Kunst populärer Darstellungsweise in der Lösung der Aufgabe, die „gefürchteten Constitutionsformeln" der organischen Farbstoffe Laien der Chemie zugänglich zu machen. Je übersichtlicher aber der Aufbau des theoretischen Lehrgebäudes sich darstellt, desto beschränkter erscheint in demselben der Raum für chemische „Erfindungen." Und wieder muss es in letzter Linie subjectivem Ermessen sein, welches die Sonderung dieser von blosser chemischer Construction vorzunehmen hat. Denn das eine Zeitlang im Patentamt hochangesehene Criterium des „Technischen Effectes" hat sich als logisch unumgrenzbar und juristisch unhaltbar erwiesen.

Was das Specialgebiet dieser Zeitschrift betrifft, so wird ihm zwar das übliche glänzende Zeugniss der vielversprechenden Zukunft ertheilt, eine eingehende Erörterung aber seines Verhältnisses zu den Normen der Patentgesetzgebung steht noch dahin. Wann ist die Anwendung der bekannten elektrolytischen Methode auf bisher technisch hier unberücksichtigte Substanzen ein neues Verfahren, wann lediglich Construction? Es giebt gerade auf diesem Gebiete eine Reihe von Patenten, deren Existenzberechtigung mehr als zweifelhaft ist. So ist es vorgekommen, dass Tabellen, welche nichts als die zu einer Fällung erforderliche Concentration, Temperatur, Stromdichte und Spannung enthielten, patentirt worden sind. Nun ist zwar die elektrolytische Ausfällung mancher Metalle gerade in technisch verwerthbarer Form nicht leicht erreichbar, so dass die Erzielung einer solchen sicherlich patentfähig wäre: Dann müsste aber der dabei zum Ausdruck kommende Gedanke in irgend einer Weise abweichen von der allgemein üblichen Methode der Ermittelung einer günstigsten Vertheilung der regelmässig berücksichtigten Faktoren.

Das Feld der technischen Elektrochemie ist ein zu junges, als dass bei Beurtheilung seiner Erzeugnisse sich Normen erwarten liessen, welche an Stetigkeit auch nur denen der Farbenchemie gleichkämen. Die nächste Zeit wird solche Normen schaffen müssen. Dem Vorwärtsdrängen der Elektrometallurgie gesellt sich in Folge der fortschreitenden Einstellung des Leblanc-Soda-Processes eine erfolgverheissende Thätigkeit zur elektrolytischen Darstellung der Salzsäure, welche der Solvay-Process der chemischen Industrie vorenthält. Die noch vorhandenen technischen Schwierigkeiten solcher Darstellung werden zu einer Reihe von Verbesserungen führen, bei welchen die Beurtheilung der Patentfähigkeit eine genaue Kenntniss und scharfe Präcisirung elektrochemischer Vorgänge und ihrer Nebenerscheinungen erfordert. A. C.

Allgemeines.

L. A. Groth will sein elektrisches Gerbeverfahren in Orbe bei Lausanne ausbeuten. Die neue Anlage wird mit der Behandlung von 300 Häuten pro Woche beginnen, wird aber bis 1000 geben können, wenn alle Einrichtungen getroffen sind. Die motorische Kraft wird aus einem Wasserfall in 3 km Entfernung gewonnen. Zwei Turbinen von je 300 Pferdekräften sind aufgestellt. Die fortgeleitete elektrische Energie dient zur Gerbung, zur Beleuchtung und zum Antrieb der Maschinen

sowohl der neuen Gerberei als auch einer Mühle. Ebenso wird die elektrische Trambahn von Oran nach Chavarnay ihre Betriebskraft daraus erhalten. Lum. él. 1894. 339.

In Nizze ist eine Kommission ernannt worden, um Versuche über das System Hermite, die Reinigung der Abwässer durch Elektrizität betreffend, vorzunehmen. Diese Versuche sollten die Leistung des Elektrolyseurs und den Gestehungspreis der Desinfektionsflüssigkeit feststellen. Man hat auch Versuche gemacht, die in einem bestimmten Volumen des Abwassers enthaltenen organischen Stoffe durch die Flüssigkeit zu zerstören. Durch bakteriologische Untersuchungen wird festgestellt, ob in derselben Zeit, in der die organischen Stoffe zerstört sind, auch die Mikroben getötet werden. Die Experimente werden fortgesetzt, bis die Kommission über die Vorteile des Systems Hermite über die anderen Systeme vollkommen unterrichtet ist, und sollen auch einer Kommission von Sachverständigen und dem Bürgermeister von Marseille vorgeführt werden.

Patent-Uebersicht.

Deutsche Patente.

Anmeldungen.

Kl. 8. K. 11126. Elektrodensystem zur Zerlegung von Salzlösungen für Bleichflüssigkeiten. — Dr. Carl Kellner in Wien IX. Waagasse 29. Vom 22 September 1893.

Kl 21. N 3030. Voltameter mit einer zum Auffangen des Gases dienenden drehbaren Röhre. — Henri Adrien Naber in Amsterdam. Reguliersgracht 30. Vom 10. November 1893.

Kl 21. O. 2014. Depolarisationsflüssigkeit für galvanische Elemente. — G. Oppermann in Ostorf bei Schwerin i. M. Vom 30. November 1893.

Kl. 21. W. 8102. Ein Normalelement. — Edward Weston in Newark. New-Jersey, U. St. A. Vom 4. Januar 1892.

Kl. 40. A. 3420. Elektrischer Tiegelofen. — American Electric Heating Company in Boston. Massachusetts, U. St. A. Vom 4. April 1893.

Kl. 40. H. 13671. Anode aus basischen Zinksalzen. — Adam Büflich in München, Adelgundenstr. 23. Vom 7. Juli 1893.

Kl. 75. C. 4579. Electrolytischer Apparat. — Thomas Craney in Bay City. Michigan, U. St. A. Vom 8. Mai 1893.

Kl. 75. H. 13918. Elektrolyse von Salzlösungen. — James Hargreaves in Farnworth in Widness, Lancaster, und Thomas Bird in Cressingtom bei Liverpool, Lancaster, England. Vom 28. September 1893

Kl. 21. S. 7243. Galvanisches Element. S Szubert in Berlin N.W., Schiffbauerdamm 30. Vom 19. April 1894.

Ertheilungen.

Kl. 21. No. 73719. Depolarisationsmasse für galvanische Elemente. — Dr. F. Szymanski in Posen. St. Paulikirchstr. 8. Vom 4. August 1892 ab.

Kl. 21. No. 74338. Galvanometer mit festem Magnetsystem und drehbarem Multiplicator. — Firma Hartmann & Braun in Bockenheim-Frankfurt a. M. Vom 7. Juli 1883 ab.

Kl. 40. No. 73364. Kohlen Elektrode mit Metallkern. — F. M. Lyte in London. Vom 27. Juni 1893 ab.

Kl. 40. No. 73393. Vorrichtung zum Schmelzen mittelst Elektricität — A. F. W. Kreinsen in Ottensen, Gr. Brunnenstrasse 64. Vom 10. Juni 1892 ab.

Kl. 40. No. 73582. Elektrischer Schmelztiegel. — A. F. W. Kreinsen in Ottensen. Vom 6. Januar 1893 ab.

Kl. 40. No. 74530. Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse unter Benutzung glockenförmiger Zersetzungszellen. — J. F. M Lyte in London. Vom 27. Juni 1893 ab.

Kl. 40 No. 74537. Elektrischer Ofen für ununterbrochenen Betrieb. – F Chapint in Paris, 15 Rue des Halles. Vom 17. August 1893 ab.

Kl. 75. No. 73637. Verfahren zur Elektrolyse von Salzlösungen. — Th. Craney in South Bay City, Michigan, U. St. A. Vom 28. December 1892 ab.

Kl. 75. No. 73651. Elektrolyse von Flüssigkeiten. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. Vom 2. Mai 1893 ab.

Kl. 75. No. 73662. Verfahren zur Elektrolyse. E. Strenb in Berlin S., Gneisenaustr. 60 I. Vom 23. Juli 1893 ab. (Uebertragen auf Rudolph Kroseberg in Berlin SW, Lindenstr. 69, laut Reichs-Anz vom 1. Februar.)

Kl. 75. No. 73688. Elektrolytisches Diaphragma. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. Vom 11. Juni 1893 ab.

Kl. 75. No. 73964 Elektrolytischer Apparat. — Société Outhnin Chalandre fils et Cie. in Paris. Vom 26. August 1893.

Kl. 21. No. 74905. Verfahren zur electrolytischen Herstellung von amalgamirtem, fein verteiltem Blei zur Verwendung als Füllmasse für Sammler-Electroden. (2. Zusatz zum Patente No. 71431.) — Firma Berliner Accumulatoren-Werke, vorm. E. Correns & Cie., Aktien-Gesellschaft in Charlottenburg, Salzufer 23. Vom 22. November 1892 ab.

Kl. 21. No. 75194 Normalelement. — E. Weston in Newark, New Jersey, V. St. A. Vom 5. Januar 1892 ab.

Kl 21. No 75221. Electrode mit vergrösserter Oberfläche für galvanische Elemente. — H. Th. Barnett in London. Vom 16 November 1893 ab.

Kl. 40. No. 74959. Verfahren und Vorrichtung zur electrolytischen Darstellung von Mangan. — Dr. L. Voltmer in Hannover-Hainholz. Vom 12. Juli 1892 ab.

Kl. 40. No. 75090. Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Zink. — E. W. Bracklsberg in Ohligs. Vom 27. August 1893 ab.

Kl 75. No. 75033. Electrolytischer Apparat — E. Andreoli in London, 18 Somerleyton Road. Vom 20. Juni 1893 ab.

Zurücknahme von Anmeldungen.

Kl. 40. A 3419. Ein elektrisch erhitzter Schmelztiegel nebst Halter für denselben. Vom 30. October 1893.

Kl. 40. S. 6570. Elektrolytische Darstellung von Schwermetallen auf schmelzflüssigem Wege. Vom 30. November 1893.

Versagungen.

Kl. 21. R. 8022. Galvanisches Zink-Kohle-Element, zu dessen Erregungsflüssigkeit Zucker zugesetzt ist. Vom 29. Mai 1893.

Löschungen.

Kl. 21. No. 43367. Neuerung an thermoelektrischen Batterien.

Kl. 21. No. 47969. Lagerung der Elementarkränze bei thermoelektrischen Batterien; Zusatz zum Patente No. 43367.

Kl. 11. No. 64280. Trockenelement mit durch Pappe getrennten keilförmigen Graphit-Braunsteinkörpern.

Kl. 21. No. 71728. Verfahren zur Herstellung einer Füllung für galvanische Elemente.

Kl. 75. No. 48757. Verfahren der Osmose von gemischten Kali- oder Natronsalzen, Zuckersaft oder Melasse in Verbindung mit einem chemischen Fällungsverfahren, zum Theil kombinirt mit Elektrolyse bezw. mit dem unter Patent No 46318 geschützten Verfahren der Elektrolyse.

Kl. 75. No. 70727. Verfahren und Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Chlor und Aetzalkalien.

Kl. 21. No. 59677. Galvanisches Element mit einer positiven Polplatte, die aus zwei Leitern erster Klasse besteht.

Kl. 21. No. 60806. Mit Chlorgas gespeistes galvanisches Element.

Kl. 21. No. 65488. Galvanisches Element mit einer positiven Polplatte, die aus zwei Leitern erster Klasse besteht; Zusatz zum Patente No. 59677.

Kl. 40. No. 51681. Verfahren und Ofeneinrichtung zur Herstellung von Zink, Eisen u. dergl.

Kl. 40. No. 45774. Electrolytischer Apparat zum continuirlichen Abscheiden von Gold und anderen Edelmetallen aus ihren Erzen.

Kl. 40. 57768. Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Metallen aus ihren Oxyden.

Kl. 40. No. 66692. Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Metallen aus ihren Oxyden. (Zusatz zum Patente No. 57768.)

Kl. 40. No. 68725. Verfahren zur Trennung von Schwefel, Phosphor und Arsen von Metallen. (Zusatz zum Patente No. 57768.)

Gebrauchsmuster.

Kl. 12. No 2003. Rührvorrichtung mit elektrischem Antriebe für abzudampfende Flüssigkeiten, die an den Kessel oder die Schale geschraubt wird. — C. Oppermann, Apotheker in Ostorf bei Schwerin, Mecklenburg. Vom 2. December 1893. — O. 266.

Kl. 21. No. 20782. Galvanisches Element nach Patent 72013, gekennzeichnet durch einen in Schlitzen eines Ringes am äusseren Kohlencylinder ruhenden, einer auf der Zinkpolschraube niederdrehbaren Mutter als Gegenlager dienenden Pressbügel für den Zellendeckel. — C. W. A. Hertel in Berlin, Beuthstrasse 16. Vom 25. November 1893. — H. 1920.

Kl. 21270. Galvanisches Element mit titrirtem Obergefäss zum Auffüllen von Wasser. — Caesar Vogt in Berlin, Krausenstr. 69. Vom 13. Januar 1894. — V. 344

Kl. 21. No. 21789. Trockenelement, bestehend aus einem als Umhüllung dienenden Kohlencylinder, mit Torfstreu als Träger der Erregungsflüssigkeit. — H. Wehmann in Bremen. Vom 8. Januar 1894. — W. 1456.

Kl. 21. No 22260 Galvanisches Element, dessen aus Braunsteinkörnern und Kohlengraupen gebildete positive Elektrode ihre Ableitung bereits in der Flüssigkeit durch eine an einer Bleistange befestigte Metallplatte findet. — Albrecht Heil in Fränkisch-Krumbach, Oberstrasse. Vom 16. Januar 1894. — H. 2005.

Aufgestellt durch das Patentbureau von C. Gronert in Berlin.

Brief- und Fragekasten.

(Die Benutzung dieser Rubrik zu fachmännischen Fragestellungen und zu Beantwortungen derselben wird den Lesern bestens empfohlen.)

Herrn M. C. in S. Auf Ihre Anfrage teilen wir Ihnen mit, dass es nach folgendem Verfahren leicht gelingt, Vernickelungen, welche fehlerhafte Stellen aufweisen, auszubessern. Man umwickelt zu diesem Zwecke eine durch Kupferdraht mit der Anodenstange leitend verbundene Nickelanode (bestehend aus Nickeldraht- oder Blech) mit etwas Baumwolle, jedoch nicht in zu dicker Schichte. Den fehlerhaften Gegenstand hält man hierauf an die Kathodenstange und taucht die erwähnte Nickelanode so lange in die Nickellösung, bis die Baumwolle vollständig mit derselben durchtränkt ist. Nun überstreicht man mit dieser Anode bei möglichst schwachem Strome die fehlerhafte Stelle so lange, bis dieselbe verschwunden ist.

Um der Vernickelung eine etwas dunklere Farbe zu verleihen, genügt es, dem Bade eine geringe Menge arsenige Säure (ca. $^1/_4$ %) zuzusetzen.

L. R. & Co., Dresden. Für Ihre Zwecke genügt ein gewöhnliches Voltmeter für ca. 45—60 M., welches Sie von jeder Firma für elektrische Messinstrumente beziehen können. Dasselbe ist in einem Raume aufzustellen, in welchem keine grösseren Eisenmassen sich befinden, da sonst bedeutende Störungen im Gange eintreten können. Platinschalen für analytische Zwecke liefert die Firma Heraeus in Hanau.

Carl Meider, Hamburg. Den Gehalt dieser Bäder stellt man am besten durch Titrieren fest. Eine populär geschriebene Anleitung zur Ausführung der Titration verschiedener Bäder und zur Berechnung des Gehaltes derselben werden wir demnächst bringen.

☛ Die Fortsetzung des Aufsatzes: Technische Anwendungen der Elektrizität in der Organischen Chemie von Dr Max Philip folgt in der nächsten Nummer.

Fischer's technologischer Verlag, Fischer & Heilmann, Berlin W. — Druck von A. Seydel & Cie., Berlin C., Neue Friedrichstr. 48.

Elektrochemische Zeitschrift.

Heft 3. 1894.

Elmores Verfahren zur Herstellung nahtloser Kupferröhren auf elektrolytischem Wege.

Von

Direktor E. Preschlin (Schladern a. d. Sieg).

(Schluss.)

Die Oeconomie des Verfahrens wird zum grössten Teile bedingt durch die Stromdichte bezw. die Niederschlagsgeschwindigkeit. Auch ist es sehr wesentlich, dass zur Erzielung gleichmässiger Kupferniederschläge in allen Bottichen ungefähr die gleiche Stromdichte gewählt wird. Um dies zu erreichen, müssen die Kathodenflächen in den einzelnen Bottichen annähernd die gleichen sein, weil die Bottiche, wie schon erwähnt, zu je 40 hintereinander geschaltet sind. —

Die mittlere Stromstärke in einer solchen Gruppe beträgt ungefähr 800 Ampères bei einer Spannung von 40 bis 50 Volts. Unter der Voraussetzung das 1 Amp. pro Stunde 1,18 Gr. Kupfer niederschlägt, beträgt die theoretische Wochenproduktion für 1 Bottich:

$$168 : 1{,}18 : 800 = 158{,}59 \text{ kg.}$$

Es ist ferner die pro Bottich benötigte Gesamt-Kathodenfläche bei einer Stromdichte von 200 Amp. $= \frac{800}{200} = 4 \text{ m}^2$

Je nach dem Durchmesser der Rohre müssen desshalb zur Bildung dieser Kathodenfläche 1, 2, 3 oder 4 Röhren in einem Bottich placiert werden. Die Normallänge der Röhren beträgt 3 Meter und es ist somit die Dicke D der in einer Woche erzeugten Niederschlagsschicht

$$D = 100 \frac{158{,}59}{30 \times 4{,}24 \times \pi \times 8{,}95} = 4{,}46 \text{ mm}$$

wobei das spezifische Gewicht des Elmore-Kupfers zu 8,95 angenommen wird.

Die chemischen, bei der Einleitung des elektrolytischen Verfahrens, erzeugten Vorgänge sind sehr einfacher Natur, insofern es sich nicht um gleichzeitig auftretende Sekundärerscheinungen handelt. Diese Letzteren erfordern ein äusserst sorgfältiges Studium und können oft nur mit äusserster Mühe kontrolliert werden. Als sekundäre Erscheinungen sind jene zu betrachten, die ihren Ursprung in Polarisations-Wirbel- und Nebenschlussströmen haben, sowie auch Gas-Occlusionen und sämtliche Erscheinungen, welche bedingt sind, durch die mit dem Roh-Kupfer verbundenen Unreinigkeiten. —

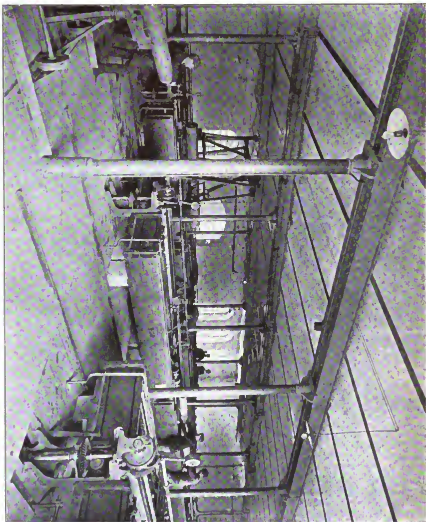
Ein Eintreten auf dieses Gebiet würde zu weit führen. —

Durch den Strom wird zunächst die Kupfersulfatlösung zersetzt, das metallische Kupfer schlägt sich auf der Kathode nieder, während der Sauerstoff an der Anode frei wird. Dadurch wird ein Teil der Lösung in Schwefelsäure umgesetzt. Der freie Sauerstoff an der Anode verhindet sich dort mit dem Kupfer zu Kupferoxyd, welches von der freien, vorhandenen Schwefelsäure sofort wieder in Kupfersulfat verwandelt wird, wobei entsprechende Gewichtsteile Wasser frei werden. Es regeneriert sich aber die Lösung immer wieder von neuem; genau die gleichen Gewichtsteile Kupfer werden dem Sulfat entzogen und an der Kathode niedergeschlagen, wie durch die freie Schwefelsäure an der Anode aufgelöst und der Lösung zugeführt werden.

Eine allmähliche Verwandlung der Lösung in verdünnte Schwefelsäure, wie dies bei Verwendung einer unlöslichen Anode der Fall wäre, ist so völlig ausgeschlossen, die Lösung bleibt eine metallische und behält sogar stets gleichmässigen Metallgehalt. Sie erfüllt nun vollständig ihre Bestimmung, als Mittel für die Uebertragung der Kupfermolecüle von der Anode zur Kathode zu dienen. —

Die zur Kupferausscheidung benötigten elektro-motorischen Kräfte wären verschwindend klein, wenn nicht die Leitungs-

widerstände der Sulfatlösung, sowie der Stromführungen dieselben erhöhen würden, weil eben sämtlichen Vorgängen an der Kathode genau die umgekehrten Vorgänge an der Anode das Gleichgewicht halten. Reinigen der Bottiche. Ausserdem ist darauf zu achten, dass die Lösung regelmässig in Umlauf versetzt wird um in allen Teilen eines Bottichs die gleiche Zusammensetzung zu erhalten.



Es arbeitet somit das Elmore-Verfahren in chemischer und mechanischer Beziehung vollkommen selbstthätig und die ganze Arbeit beschränkt sich auf das Einlegen und Herausnehmen der Röhren in und aus den Bottichen und das Ueberwachen und

Hat der Kupferniederschlag die gewünschte Stärke erreicht, so wird er sammt dem Dorne aus dem Bade gehoben und zwischen Stahlrollen gerollt. Es erweitert sich dann das niedergeschlagene Rohr ein wenig und es kann mit Leich-

tigkeit von seinem Kerne heruntergezogen werden. —

In neuerer Zeit werden statt der Metall-Dorne, vielfach Dorne aus einer leicht schmelzbaren Masse verwendet, welche die Herstellung von profilierten Röhren, Wellrohren, Säulen, Windkesseln, und Kochpfannen gestatten. —

Die Deuschen Elmore-Werke in Schladern a. d. Sieg verfügen jetzt über Einrichtungen, welche ihnen ermöglichen, Röhren von 20 mm bis 2500 mm Durchmesser anzufertigen. Diese grossen Röhren finden als Trockenzylinder an Papier- und Syzingmaschinen Verwendung und dürfte es von Interesse sein, wenn erwähnt wird, dass solche Zylinder bei 2 m Durchmesser und 3 mm Wandstärke für einen Arbeits-Dampfdruck von 3 Atmosphären genügende Festigkeit aufweisen. —

Die kleineren Röhren finden Verwendung als Walzen, Walzenüberzüge, Dampf- und Wasserleitungsröhren. Letztere werden in Längen von 5 bis 7 m hergestellt. — Kleinere Dimensionen, welche nicht mehr direkt auf Dornen erzeugt werden können, werden mittelst der Ziehbank aus grossen Röhren herunter gezogen.

Das Anbringen von Kupfermänteln auf gusseisernen Leit- und Presswalzen durch direkten elektrolytischen Niederschlag hat sich schon seit längerer Zeit zu einer Spezialität des Elmore-Verfahrens ausgebildet. Es haben diese Kupfermäntel gegenüber den warm aufgezogenen den wesentlichen Vorteil, dass sie besser am Eisen anhaften als jene und um vieles härter und deshalb der Abnutzung weniger unterworfen sind. Es werden dabei auch die Stirnseiten verkupfert und damit die Walzen vollständig vor Oxydation geschützt. — Schmiedeeiserne Siederöhren werden, nachdem sie abgedreht sind, mit einem fest anhaftenden Kupfermantel versehen und finden alsdann direkt Verwendung als Walzen zu Maschinen der Papier- und Textil-Industrie.

Die äusserst günstigen Festigkeits-Verhältnisse der Elmore-Röhren, machen sie besonders wertvoll bei der Verwendung zu Dampf- und Wasserleitungsröhren, insbesondere für jene Anlagen, wo bei hohem Druck, zugleich grosse Betriebs-Sicherheit verlangt wird, so in erster Reihe auf Schiffen.

Das Elmore-Kupfer ist in seinem Naturzustande biegsam und äusserst dehnbar, sodass die Rohre behufs Aushämmern von Flanschen u. s. w. nicht ausgeglüht werden müssen. — Es behält dadurch seine hohe Festigkeit bei, während hart gelötete Rohre infolge des Ausglühens sehr viel an Festigkeit einbüssen.

Beistehende Tabelle zeigt eine Reihe von Versuchs-Resultaten, welche mit Elmore-Kupfer durch Alex. W. Kennedy vom University College London und Prof. W. C. Unwin vom „City und Guilds of London" Institute und durch eine Kommission der englischen Admiralität erhalten wurden.

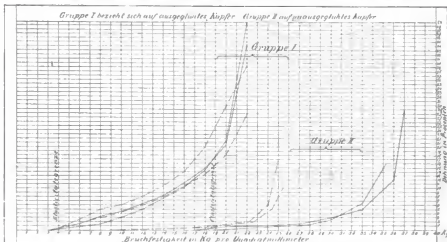
Tabelle I.

Des Streifens			Elastizitätsgrenze	Bruchbelastung	Verhältnis d. Belastung a der Elastizitätsgrenze z. Bruchbelast.	Entfernung zwischen den Körnern	Dehnung	Kontraktion
Breite mm	Dicke mm	Querschnitt qmm	kg/qmm	kg qmm		mm	pCt	pCt
31,80	3,76	119,57	37 20	40,23	0,924	102	21,2	66,0
31,87	3 76	119,83	34,00	40,56	0,840	102	20,7	67,5
31 87	3,73	118,88	33,50	39,26	0,850	102	21,0	61,6
47,75	3,61	172,38	—	39,09	—	{254	12,3	—
						{204	14,1	—
47,75	3,61	172,38	—	38,68	—	{254	11,8	—
						{204	13,9	—
31,62	3,43	108,46	34,75	41,94	0,828	102	12,9	70,5
30,08	3,33	100,17	39 10	42,27	0,925	102	17,5	63,5
32,30	3,33	107,56	36,30	40,86	0,888	102	14,3	66,0
31,14	1,24	38,61	—	61,93	—	254	5,21	—
31,01	1,27	39 38	—	66,60	—	254	7,0	—
37,77	1,27	47,96	28,45	43,34	0,65	254	6,2	—
38,20	1,27	48,51	26,18	42 19	0,62	254	7,7	—
38,30	2,13	81,58	23,31	46,41	0,50	254	3,8	—
37,85	2,06	77,97	23,63	47,58	0,48	254	3,5	—
50,32	2,00	100,64	21,93	45,40	0,59	254	3,4	—
50,32	1,52	76,49	26,31	45,22	—	254	3,3	—
35,05	1,52	53,28	—	40,90	—	76	20,0	—
35,05	1,52	53,28	—	41,94	—	76	19,0	—
35,18	1,52	53,47	—	23,26	—	76	62,3	ausgeglüht
50,98	1,27	64,74	—	43,84	—	76	4,0	
50,80	1,32	67,06	—	42,79	—	76	6,7	—

Die Bruchfestigkeit der Versuchsstreifen weist überall äusserst hohe Zahlen auf, bis zu 66 kg. pro ☐ Millimeter.

Durch Aenderung der Niederschlagsbedingungen können, wie aus obiger Tabelle ersichtlich, die Dehnungs- und Festigkeitsverhältnisse zwischen weiten Grenzen nach Belieben geändert werden.

Aehnlich wie beim Walzkupfer nimmt auch beim Elmore-Kupfer die Bruchfestigkeit in gleichem Maasse zu, wie die Dehnung abnimmt und umgekehrt. Beistehende graphische Tabelle zeigt jedoch, dass das weiche geglühte Elmore-Kupfer bezüglich Dehnbarkeit dem Walzkupfer überlegen ist. Hauptsächlich weist es im ungeglühten Zustande ganz erheblich höhere Werte auf als jenes sowohl bezügl. der Bruchfestigkeit als auch der Dehnung. —



Die punctierten Linien beziehen sich auf Walzkupfer, die ausgezogenen auf Elmore Kupfer

Alle diese Eigenschaften des Elmore-Kupfers, die es so vorteilhaft von den gewöhnlichen Kupfersorten unterscheiden, haben seine rasche Einführung in alle Gebiete der Technik bewirkt.

Von den bereits in Betrieb gesetzten 3 Fabriken, die sich die Ausnutzung des Elmore-Verfahrens zur Aufgabe machten, ist die in Schladern a. d. Sieg gelegene die kleinste. Sie ist für eine Wochenproduktion von 30 bis 35 Tons bemessen, während die englische Fabrik in der gleichen Zeit 120 Tons und die französische 200 Tons producieren kann.

Die deutschen Elmore-Werke, deren innere Einrichtung durch die Fig. 1, 2 u. 3 erläutert ist, verfügen über eine Wasserkraft von 1000 P. S., von denen bis jetzt 550 P. S. ausgebaut sind.

Die beiden von der Firma Briegleb Hansen & Co. in Gotha gelieferten Turbinen treiben mittelst Hanfseilen eine gemeinschaftliche Haupttransmission an.

Mittelst Riemen werden von dieser eine Anzahl vierpoliger Dynamomaschinen angetrieben mit je einer Leistung von 56000 V. A (800 A. 70 V.), die zur Speisung der Kupferbäder dienen. Diese Maschinen sowie die Beleuchtungsanlage sind von der Firma Helios in Köln geliefert.

35 mm dicke Kupferstangen führen den Strom in den Bottichsaal, wo er der Reihe nach die 40 dort aufgestellten Bottiche durchläuft und auf dem kürzesten Wege wieder zur Maschine zurückkehrt. 40 weitere Bottiche werden in einem Saale des ersten Stockwerkes placiert, während ein dritter Saal zur Aufnahme von 120 Bottichen vorderhand noch als Lagerraum dient. Ein vierter Saal enthält eine Anzahl sehr grosser Bottiche, welche die Erzeugung von Röhren bis zu 2500 Durchmesser gestatten.

Sämtliche zum Antriebe der Dorne benötigten Transmissionen sind in gesonderten Kanälen unter dem Fussboden angebracht, um Erschütterungen möglichst zu vermeiden. Mittelst kleiner Electromotoren werden Rotationspumpen, Rohrsägen, Poliervorrichtungen etc. direct angetrieben.

Eine kräftige Zerreissmaschine dient zur Prüfung des in der Fabrik erzeugten Kupfers nnd es geben die erhaltenen Resultate in Verbindung mit Tagesberichten ein Mittel an die Hand znr genauen Ueberwachung der ganzen Produktion.

Technische Anwendungen der Elektrizität in der organischen Chemie.

Von
Dr. Max Philip (Stuttgart).

(Fortsetzung.)

Wenn man durch eine wässrige Lösung von salz- oder schwefelsaurem Anilin einen galvanischen Strom unter Benutzung von Platin- oder Kohlenelektroden leitet, so bemerkt man, gleich ob der Strom schwach oder stark, die Lösung verdünnt oder concentrirt, nentral oder saner ist, an der positiven Elektrode zuerst einen grünen Anflug, der durch Violett und Blauviolett in einen immer dicker werdenden dunkelindigblauen Absatz übergeht, während sich an der negativen Elektrode nur Wasserstoffbläschen entwickeln. Der dunkelindigblane Niederschlag am positiven Pole ist ein Gemisch verschiedener Farbstoffe, unter denen das Anilinschwarz das Hauptproduct bildet. Durch Behandeln mit Wasser und Alkohol kann es von den anderen Farbstoffen befreit nnd als sammetschwarzes Pulver erhalten werden. Dieses Anilinschwarz wird in der Färberei bekanntlich in grosser Menge auf der Faser selbst erzeugt, indem der Stoff mit einer Anilinsalzlösung getränkt und dann der Oxydation ausgesetzt wird. Das elektrolytische Anilinschwarz soll nun auf andere Weise Verwendung finden. Durch geeignete Behandlung mit Schwefelsäure lässt sich dasselbe in Sulfosäuren überführen, die in Natronlauge und Kalilange mit blauvioletter Farbe löslich sind. Durch nascirenden Wasserstoff werden diese Lösungen rednсirt und diese redncirte Lösnng von Anilinschwarz, das Anilinweiss, soll dann als Küpe benntzt werden. Wenn vegetabilische oder animalische Fasern mit einer solchen Küpe getränkt werden, so färben sie sich hernach an der Luft rasch blauviolett bis schwarz und weisen nach der Behandlung mit jenen für Anilinschwarz empfohlenen oxydirenden Bädern eine Färbung von Grau bis rein Schwarz auf. Beim Waschen mit kaltem Wasser ist dieses Schwarz echt, bei längerer Behandlung mit kochendem Wasser aber oder heisser Seifenlösung wird es schwärzlich violettgrau bis grau.

Die dem Anilin verwandten Stoffe, wie die Toluidine, Methyl-, Aethylanilin und Diphenylamin liefern, einer analogen elektrolytischen Behandlung unterworfen, gelbe, branne, rothe, violette und blaue Farbstoffe.

Besonders interessant ist nun die Beobachtung Goppelsröders, dass ein Zusatz von noch anderen Elektrolyten zu der Lösung des Hauptelektrolyten zu Substitutionen in den schon vorhanden gewesenen oder sich bei der Elektrolyse bildenden Farbstoffen führen kann. So wurde Fuchsin in das methylirte Product, das Methylviolett, dadurch verwandelt, dass der Strom längere Zeit durch eine wässrige, mit Methylalkohol, verdünnter Schwefelsänre nnd etwas Kaliumjodid versetzte Lösung von Fuchsin ging.

Die bisher geschilderten Vorgänge spielten sich an der positiven Elektrode ab; aber auch an der negativen lassen sich interessante Erscheinungen beobachten. Unter den Farben spielt schon seit lange das sogenannte Türkischroth wegen seiner grossen Echtheit eine hervorragende Rolle. Dasselbe ist die Thonerde-Verbindung des Alizarins, welches früher aus der Krapppflanze gewonnen, seit neuerer Zeit jedoch künstlich dargestellt wird. Dieses Alizarin kann nun ebenfalls auf elektrolytischem Wege erzeugt werden. Leitet man den elektrischen Strom durch ein Gemisch von Anthrachinon mit schmelzendem Aetzkali, so entsteht nämlich am negativen Pol Alizarin nnd das diesem nahestehende Purpurin, freilich in einer Menge, die eine technische Gewinnnng auf diesem Wege bisher nicht lohnend erscheinen lässt.

Ein weiterer Vorgang am negativen Pol, welcher unsere Anfmerksamkeit verdient, ist die Bildung der Indigoküpe. Das Färben in der Indigoküpe beruht bekanntlich daranf, dass man den fein zerriebenen Indigo durch Behandeln mit alkalischen Reductionsmitteln in eine farblose, in Alkalien lösliche Verbindung, das Indigweis, überführt, mit dieser Lösung das Gewebe oder das Garn tränkt nnd diese der Lnft aussetzt. Durch den Sauerstoff der Lnft oxydirt sich dann das Indigweiss auf der Faser wieder zu Indigblau. Goppelsröder hat nun gezeigt, dass die Reduction des Indigblaus zu Indigweiss sich in ausgezeichneter Weise bewerkstelligen lässt, wenn man Indigblau in Aetznatronlösung suspendirt, die Lösung zum Sieden erhitzt und mit der negativen Elektrode in Berührung bringt. Es darf

jedoch die Einwirkung des Stromes nicht zu lange dauern, da sonst das Indigweiss weiteren Zersetzungen unterliegt und die Küpe ihre Kraft dadurch verliert. An der Schwierigkeit, die Reduction bei der Bildung des Indigweisses aufzuhalten, scheiterte bisher die Einführung der elektrolytischen Indigoküpe in die Praxis.

Wenn wir von der blossen Farbstoffbildung nun einen Schritt weiter zur Anwendung gehen, so kommen wir zu jenen Versuchen Goppelsröders, welche die elektrolytischen Vorgänge direct der Färberei nützlich machen wollen. Die an der einen oder anderen Elektrode stattfindenden Reactionen gehen nunmehr in Gegenwart von Textilfasern vor sich, und diese werden je nach den sich abspielenden Vorgängen gefärbt, gebleicht, gedruckt und geätzt. So kann man z. B. auf dem Zeuge selbst mit Hilfe des galvanischen Stromes eine Indigoküpe und damit eine Blaufärbung durch darauffolgende Oxydation erzeugen.

Eine andere Art des elektrolytischen Färbens ist diejenige, bei welcher der Farbstoff gebildet und gleichzeitig fixirt wird. Um z. B. Anilinschwarz auf dem Stoffe selbst zu erzeugen, braucht man diesen nur mit einer Lösung von Anilinsalz zu durchtränken und zwischen Blei- oder Platinplatten dem Strom einer Batterie oder Dynamomaschine auszusetzen. Wendet man als positive Elektroden erhaben gravirte Platten oder ebensolche Walzen an, so kann man auf dem Stoff eine genaue Copie der Zeichnung, also Muster, erzeugen. Auf die gleiche Weise kann man bei Benutzung einer Rhodankalium — statt der Anilinsalzlösung — schöne gelbe Färbungen oder Muster von Persulfocyan oder Canarin erzielen.

Eine weitere Anwendung der Elektrolyse auf dem Gebiete der Druckerei ist das Weissätzen, d. h. die Erzeugung weisser Muster auf gefärbtem Grund. Auf türkischroth oder indigblau gefärbtem Zeug wird eine solche Weissätzung erreicht, indem man dasselbe mit Nitraten oder Chloriden tränkt und die als positive Elektrode dienende Metallplatte mit erhabenen Zeichnungen versieht, oder indem man die Salze in verdickter Form aufdruckt und das Gewebe zwischen Platten oder Walzen dem Strom aussetzt; die aus den obigen Salzen unter der Einwirkung des Stromes entstehenden Producte zerstören den Farbstoff an den betreffenden Stellen, so dass er durch Auswaschen später leicht zu entfernen ist. Mischt man den Nitraten oder Chloriden Anilinsalz bei, so erhält man nach der Elektrolyse schwarze Muster auf rothem oder blauem Grund.

Bei dieser Weissätzung auf Pflanzenfasern findet an den geätzten Stellen zugleich eine Umwandlung von Cellulose in Oxycellulose statt, ein Vorgang, welcher die Faser befähigt, viele Farbstoffe, zu denen sie vorher keine oder nur geringe Verwandtschaft hatte, direct ohne Beize zu fixiren. Auch diese Bildung von Oxycellulose kann also auf elektrolytischem Weg erzielt werden. Ferner gelingt es auch Metalloxydbeizen und Farbstofflacke auf diese Weise auf der Faser zu fixiren, so dass fast alle Vorgänge in der Färberei, die sonst auf rein chemischem Weg bewerkstelligt werden, sich mit Hilfe des elektrischen Stromes oft in einer so einfachen Weise vollziehen, dass man wohl mit Goppelsröder hoffen kann, manche der vorerwähnten Verfahren bald in die Technik eingeführt zu sehen.

Ehe ich das Gebiet der Farbstoffbildung verlasse, will ich noch ein Patent anführen (D. R. P. 31852), nach welchem Methylenblau und verwandte Farbstoffe durch Elektrolysiren einer Schwefelwasserstoff enthaltenden Lösung von Paraamidodimethylanilin und analogen Körpern in verdünnter Schwefelsäure und durch Oxydation des zunächst entstehenden Methylenweisses mittelst Luft erhalten werden kann.

Anschliessend sei hier jener Versuche kurz Erwähnung gethan, welche die Gewinnung mancher für die Farbentechnik wichtiger Producte auf elektrolytischem Weg erstreben. Dies sind vor allem die interessanten Untersuchungen von Elbs, Häussermann, Gattermann, Koppert u. a. über die Reduction aromatischer Nitrokörper mittelst des elektrischen Stroms, die je nach den Versuchsbedingungen zu verschiedenen Producten führten. Von technischem Werth scheint vorläufig nur die von Häussermann angeführte Reduction der Meta-Nitrobenzolsulfosäure zu Metanilsäure zu sein, welche in so glatter Reaction verläuft, dass sich dieser Vorgang zur technischen Darstellung der Metanilsäure eignet. Ein weiteres Beispiel für die Gewinnung organischer Producte durch Elektrolyse ist die Erzeugung von Jodoform, Bromoform und Chloroform nach dem D. R. P. 29771 aus den entsprechenden Halogenverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden bei Gegenwart von Alkohol, Aldehyd oder Aceton in der Wärme.

(Schluss folgt.)

Das Ozon, seine Darstellung und Verwendung.*)

Von
Dr. M. Krüger.

In grösseren Mengen kann man Ozon auf chemischem, elektrolytischem und elektrostatischem Wege erhalten, in keinem Falle aber reines Ozon. Die beiden ersten Methoden werden zu seiner Darstellung fast nicht angewandt, wenn es sich um die Erzielung bedeutender Quantitäten handelt, nur die letzte Methode wird zur industriellen Gewinnung von Ozon benützt, und seit es gelungen ist, diese mit grösseren und haltbareren Apparaten auszuführen, hat sich das Ozon schon eine Reihe von Verwendungsgebieten in der Industrie erobert und wird vielleicht in Zukunft noch zu immer grösserer Bedeutung gelangen.

Es übertrifft in den meisten Fällen die übrigen bekannten Oxydationsmittel um ein beträchtliches und besitzt zugleich die nicht hoch genug zu veranschlagende Eigenschaft, dass es bei der Einwirkung auf oxydierbare Körper in Sauerstoff übergeht, indem von den drei Sauerstoffatomen in seinem Molekül eines zur Wirkung gelangt, während die beiden andern ein Molekül Sauerstoff zurückbilden. Dies hat den grossen Vorteil für eine Reihe von Prozessen, dass keine neuen schädlichen Verbindungen entstehen, die eine gefährliche Nebenwirkung ausüben oder den behandelten Stoff verunreinigen und deshalb unbrauchbar machen würden.

Die Gewinnung des Ozons auf elektrostatischem Wege geschieht dadurch, dass man die sogenannte stille oder dunkle elektrische Entladung in entsprechenden Apparaten, Ozonisatoren genannt, durch Sauerstoff oder Luft gehen lässt. Hierzu benötigt man hochgespannte Ströme; bei 2000—4000 Volt bildet sich noch kein Ozon, erst bei noch höheren Spannungen tritt Ozonbildung ein und es erweist sich am besten, mit der Spannung so hoch als möglich (20000-25000 Volt) zu gehen, d. h. so weit, dass die Apparate nicht zerstört werden; dann kann man die Elektroden weiter auseinander setzen, wodurch die Gefahr einer der Ozonausbeute schädlichen Erwärmung vermindert wird. Um diese Spannungen zu erzielen, wird man immer sekundäre Ströme verwenden müssen, denn es erweist sich mit Hinsicht auf die Isolation zu schwierig, Maschinen für extrem hohe Spannungen zu bauen. Zwar sind schon vielfach Wechselstrommaschinen mit einer Leistung von 10000 Volt im Betrieb, darüber hinaus aber, wo die Ozonisierung erst am besten vor sich geht, ist man nicht gegangen. Dagegen gelingt es leicht, Transformatoren für sehr hohe Spannungen betriebssicher zu bauen, und in solchen kann man eine hohe sekundäre Spannung aus niedrig gespanntem primären unterbrochenen Gleichstrom oder Wechselstrom erzeugen. Für die Ozondarstellung haben sich bis jetzt Transformatoren mit freien Polen am besten bewährt, wie z. B. die Ruhmkorff'schen Induktionsapparate mit Wagner'schem Hammer, welche gewöhnlich mit Gleichstrom aus Elementen oder Akkumulatoren gespeist werden. Schneller benützt dagegen Transformatoren mit geschlossenem Kern[1]) und Wechselstrommaschinen, um ein grösseres Transformations-Güteverhältnis zu erzielen.

Was den Betriebsstrom anbelangt, so hat sich für eine geringe Anzahl von Ozonröhren der unterbrochene Gleichstrom am vorteilhaftesten erwiesen, für grössere Apparate dagegen Wechselstrom. Es ist für die Ozonbildung nämlich wichtig, dass die sekundären Ströme einen steilen Kurvenverlauf besitzen, dies ist vor allem bei rasch unterbrochenem Gleichstrom der Fall. Erhöht sich aber der Kraftverbrauch über eine gewisse Grenze, so verflacht sich die Kurve des sekundären Stromes aus Gleichstrom, während sie bei Wechselstrom von annähernder Sinusform beinahe unverändert bleibt. Zur raschen und regelmässigen Unterbrechung des Gleichstroms benützt das neue Siemens'sche Verfahren der Ozondarstellung[2]) einen rotierenden Kommutator, der entweder auf die Achse der den primären Strom liefernden Dynamo direkt aufgesetzt ist, oder von einem kleinen Elektromotor bewegt wird. In diesem Falle wächst der Widerstand der Selbstinduktion dergestalt, dass man bedeutend höhere Spannungen

*) Wir eröffnen mit diesem Aufsatze eine Reihe von Abhandlungen, welche, unserem in No. 1 dieser Zeitschrift dargelegtem Programme gemäss hauptsächlich dazu dienen sollen, den **Praktiker** mit den Ergebnissen wissenschaftlicher Forschung bekannt zu machen; andererseits werden diese Aufsätze, welche über die Fortschritte auf einem bestimmten Gebiete während eines längeren Zeitraumes **zusammenfassend referieren**, auch den **Vertretern der Wissenschaft** umsomehr willkommen sein, als es ja unmöglich ist, die Entwickelung **aller** Gebiete ständig zu verfolgen. D. Red.

[1]) Elektrotechn. Zeitschr. 1890, S. 589
[2]) Frölich. Elektrot. Ztschr. 1891, S. 340.

im primären Stromkreis als sonst anwenden kann, was die Benutzung grosser Ozonapparate ermöglicht.

Die Apparate zur Ozondarstellung kann man einteilen in solche mit einer dielektrischen Schicht und in solche mit zwei dielektrischen Schichten; das Dielektrikum besteht meistens aus Glas, doch kann man auch andere Nichtleiter dazu verwenden. Zur zweiten Reihe gehört der Apparat von Werner v. Siemens, der erste, welcher zur Darstellung von Ozon auf elektrischem Wege die dunkle elektrische Entladung benützte.*) Er besteht (Fig. 1) aus zwei concentrischen Röhren, von denen die äussere *a* an der innern *i* oben angeschmolzen ist und ein Rohr zur Zuleitung des Sauerstoffs oder der Luft und ein zweites zur Ableitung des ozonisierten Gases besitzt. Die engere Röhre ist innen, die weitere aussen mit Stanniol belegt und die Belegungen sind mit je einem Pole des Induktions - Apparates verbunden. Es findet dann im Raum zwischen den beiden Röhren dunkle Entladung und damit die Ozonisierung des durchgeleiteten Sauerstoff- oder Luftstromes statt. Auf demselben Prinzip beruhen die Röhren von Thénard und Berthelot, nur sind an Stelle der Belegungen den Strom leitende Flüssigkeiten verwendet. In der Thénard'schen Röhre

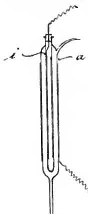


Fig. 1.

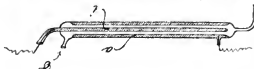


Fig. 2.

(Fig. 2) befindet sich in dem Mantel *a* des äussern Rohres und in der innern Röhre *i* eine Lösung von Antimonchlorür in Salzsäure oder concentrierter Schwefelsäure, welche den Strom gut leitet; durch Tuben eingeführte Drähte vermitteln die Verbindung mit dem Induktionsapparat. Der Berthelot'sche Ozonapparat (Fig. 3) ist eigentlich eine Siemens'sche Röhre; sie befindet sich in einem Standglas *a*, das ebenso wie die innere Röhre *i* mit angesäuertem Wasser gefüllt ist.

*) Pogg. Ann. 1857.

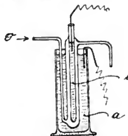


Fig. 3.

Ein grösserer Apparat für technische Darstellung ist der der Gebrüder Brin, welcher aus einer grösseren Anzahl mit

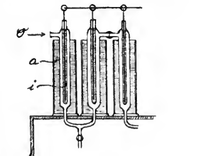


Fig. 4.

einander verbundener Röhrensysteme besteht, die auf einem Holzkasten montiert sind, wie Fig. 4 zeigt.

Die Belegungen sind hier ersetzt durch feste Körper in feinverteiltem Zustande, wie Eisenfeile, Zink- und Kupferspähne, Graphitpulver etc., um die büschelförmige Entladung zu begünstigen und die Ozonisierung zu verstärken. Die inneren wie die äusseren Belegungen der einzelnen Apparate sind unter sich parallel geschaltet und mit den Polen eines Ruhmkorff-Apparates in Verbindung. Girerd verwendet in ähnlichen Apparaten Folien aus Gold und Aluminium, Villon in seinem Ozonapparat, der aus einer Reihe viereckiger Zellen aus Glas besteht, welche in einem hermetisch schliessenden Kanal aufgestellt sind, Bleiabfälle oder kleine Stückchen Retortenkohle.

Der Schneller'sche Ozonapparat (Fig. 5) ist als eine Umsetzung des Babo'schen Apparates für die Bedürfnisse der Technik zu betrachten. Er besteht aus einer grossen Anzahl dünner 75 cm langer Glasröhren, welche in netzartigen Rahmen (durch vertikal und horizontal gestellte Platten aus Glas oder Porzellan hergestellt) möglichst parallel und in gleichen Abständen von einander

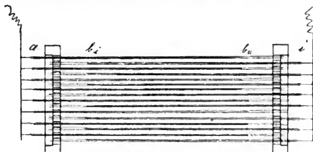


Fig. 5.

liegen. In die Röhren tauchen abwechselnd von der einen und der andern Seite Drähte aus Kupfer, Eisen oder Aluminium, die in angedeuteter Weise mit den Polen des Induktionsapparates verbunden sind. Sie reichen, um eine Funkenentladung auszuschliessen, nur bis zu einer gewissen Länge (ba und bi) in die Röhren, welch' letztere zudem noch an einem Ende zugeschmolzen sind. Das Ganze ist in ausgemauerten, mit Glas bekleideten Räumen untergebracht, die von den zu ozonisierenden Gasen durchströmt werden. Auf 100 qcm Oberfläche der Elektroden dürfen nur 2—3 Watt verbraucht werden, um eine der Ozonbildung schädliche Wärmeentwicklung zu vermeiden.

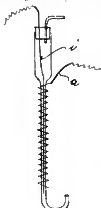


Fig. 6.

Von den Apparaten mit einer dielektrischen Schicht ist der älteste die von Houzeau abgeänderte Babo'sche Röhre. Sie besteht (Fig. 6) aus einer Glasröhre von 0,1—0,2 mm Wanddicke und einer Länge von 40 cm. In derselben befindet sich ein gerader dicker Platindraht *i*, aussen ein in einer Spirale aufgewickelter dünnerer Draht *a*. Durch die Röhre wird Sauerstoff geleitet, welcher durch die auch hier stattfindende Glimmentladung ozonisiert wird.

Der von Broyer und Petit verwendete Ozonapparat ist in Fig. 7 dargestellt. Die Spiralen, von denen eine innerhalb, die andere ausserhalb der innern Röhre sich befinden, sind aus Aluminium. Im Betrieb sind drei solcher Röhren hintereinander geschaltet, jede von einem speziellen Ruhmkorff gespeist, die zu einer kleinen Dynamomaschine von 4—6 Amp und 3 Volt parallel geschaltet sind. Ein ebenfalls für die Technik verwendeter Apparat ist der von Tisley in London

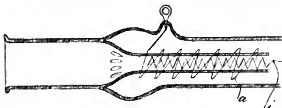


Fig. 7.

konstruierte. Er besteht aus einer Glasröhre von 25 mm Durchmesser (Fig. 8) und 17 cm Länge, welche durch zwei paraffinierte Kupferkappen verschlossen ist. Durch diese gehen die Zu- und Ableitungsröhren für das Gas, und solche für das zur Kühlung bestimmte Wasser; letztere sind mit dem im Innern befindlichen Blechzylinder *i* verbunden. Dieser ist mit Stanniol überzogen, aus welchem Material auch die äussere Belegung besteht.

Diesem Apparate ähnlich ist der neue Siemens'sche Ozonapparat (Fig. 9). Ueber das innere Metallrohr *i* ist die dielektrische Schicht aus Glas gestülpt, welche aussen ihre Belegung *a* besitzt. Im Metallrohr zirkuliert zur Kühlung Wasser; der zu ozonisierende Sauerstoff strömt durch Oeffnungen in den zwischen Metallröhre und Dielektrikum befindlichen Raum. Mehrere

solcher Röhren sind gewöhnlich zu einem sogenannten Rohrgitter vereinigt. Bei

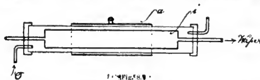


Fig. 8.

grösseren Apparaten besteht das Dielektrikum aus einzelnen Teilen, welche um das Metallrohr herum angebracht sind. Jeder einzelne Teil hat seine spezielle Belegung, die nach der einfachen oder nach der Kaskadenschaltung mit einander verbunden werden können; im letztern Fall kann man die innern Metallröhren ohne Schaden zur Erde ableiten.

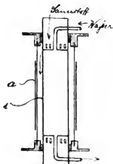


Fig. 9.

Was das zum Ozonisieren verwendete Gas anbelangt, so ist es nötig, den reinen Sauerstoff noch zu trocknen, ebenso muss die Luft getrocknet und von Staubteilchen befreit werden, da sich sonst leitende Verbindungen zwischen den Belegungen herstellen und die Glimmentladung aufhört, einer discustiven Entladung Platz gebend.

Wie schon Eingangs bemerkt, kann durch alle diese Methoden ebenso wenig, wie durch die chemischen, reines Ozon hergestellt werden, da nur ein geringer Teil des Sauerstoffs in Ozon übergeht (ca. 5 %). Nichtsdestoweniger übt dieser ozonisierte Sauerstoff die kräftigsten Wirkungen aus und wird, wie im Folgenden noch kurz skizziert werden soll, schon zu einer Reihe von wichtigen Prozessen benützt.

Eine seiner hauptsächlichsten Anwendungen findet das Ozon in der Bleicherei. Die Rasenbleiche, die sich der Hauptsache nach des in der Natur entstehenden Ozons bedient, leidet unter dem Uebelstand, dass der Prozess zu langsam vor sich geht und im Winter nicht ausgeführt werden kann. Die als Ersatz eingeführte Bleiche mit Chlor oder Chlorkalk arbeitet zwar viel rascher, aber sie hat den Nachteil, dass die damit behandelten Gewebe weitgehendere Zerstörungen erleiden, auch trotz der Anwendung des Antichlors. Ueberdies bilden die Abwässer solcher Chlorkalkbleichereien eine grosse Gefahr für die Flüsse. All dies ist bei der Anwendung von Ozon vermieden. Man hat allerdings die Beobachtung gemacht, dass zuweilen mit Ozon gebleichte Faserstoffe noch schlechter waren, als mit Chlor behandelte; dies rührt aber davon her, dass bei der Verwendung von Luft zur Ozondarstellung leicht Stickstoffsauerstoffverbindungen, wie salpetrige und Salpetersäure entstehen, wenn man nicht bei niedriger Temperatur (5—10°) arbeitet. Dieser Uebelstand lässt sich zwar durch Anwendung von reinem Sauerstoff vermeiden, die Bleicherei erfordert dann aber geschlossene Apparate, um den Sauerstoff immer wieder verwenden zu können, weil sonst der Prozess zu teuer käme. Ebenso vorzüglich arbeitet das Ozon bei der Bleicherei des Papierstoffes, indem es die Faser ganz intakt lässt und nur die färbenden Bestandteile zerstört. Nach den Angaben der Revue Industrielle kostet das Bleichen von 6000 kg Papierstoff mit Chlorkalk oder Chlorgas 160 resp. 144 M., mit dem Hermite'schen elektrochemischen Verfahren 80 M., mit Ozon nur 48 M.

Von grossem Werte dürfte die Verwendung des Ozons in der Zuckerfabrikation sein. Hier kann es die zur Entfärbung angewandte Knochenkohle fast ganz ersetzen, vereinfacht also den Prozess in ganz bedeutendem Maasse. Auch die Melasse, die nur schwer auf Zucker verarbeitet werden kann, wird durch Ozon hell und krystallisiert weiter, indem wie Schneller*) annimmt, der Zucker von den vorhandenen Salzen freigemacht wird.

Ferner wird Ozon schon vielfach angewendet zum Entfuseln von Alkohol. Der ozonisierte Sauerstoff wird zu diesem Zwecke durch eine Reihe von mit Alkohol gefüllten Gefässen geleitet und zwar benötigt man das 6fache Volumen des zu reinigenden Alkohols an Ozonsauerstoff, von welchem an Sauerstoff nur 15—16 l pro hl verbraucht werden. Es darf natürlich die Einwirkung nicht zu lange dauern, sonst geht ein Teil des Alkohols in Aldehyd und Essigsäure über. Spiritnosen und Wein dürften durch eine Ozonbehandlung kaum viel gewinnen.**)

Ein Verwendungsgebiet des Ozons wäre

*) Elektrot. Ztschr. 1890, S. 580.

**) Elektrot. Ztschr. 1891, S. 340.

wohl noch in der Sterilisierung von Gebrauchswasser und in der Reinigung und Desodorisierung mancher Schmutzwasser aus Fabriken und Städten zu erblicken. Durch Ozon werden nämlich nicht nur die im Wasser lebenden fäulnisserregenden Bacillen getötet, sondern auch bei genügender Einwirkung die pathogenen Bakterien[1]) etc.

Kurz bemerkt sei noch, dass die Verwendung des Ozons für medizinische Zwecke teilweise grosser Abneigung begegnet. Festgestellt ist, dass stark ozonhaltige Luft schädlich auf den Organismus wirkt, indem sie Brustbeklemmungen und Husten hervorruft, selbst minder stark ozonhaltige Luft tötet kleine Tiere und die meisten Insekten. D. Labbé und Oudin[2]) wollen allerdings gefunden haben, dass schwach ozonhaltige (höchstens 0,11 bis 0,12 mg Ozon pro Liter) Luft im Freien eingeatmet bei Tieren und Menschen keine schädliche Wirkung ausübe. Das Ozon erhöhe den unternormalen Gehalt des Blutes an Oxyhämoglobin und soll selbst Tuberkelbacillen im Organismus töten. Auch sei es nicht unwahrscheinlich, dass der Umstand, dass von den Elektroden Metallteile verflüchtigt werden, von therapeutischer Bedeutung werden könne.[3])

---

[1]) Die Desinfektion von Abwässern durch Ozon dürfte wohl ein ziemlich kostspieliges und unrationelles Verfahren sein, da viele billigere und wirksamere Mittel zu diesem Zwecke bereits zur Verfügung stehen. Die Reinigung von Trinkwasser, welche bereits mehrfach in Vorschlag gebracht wurde, dürfte dagegen Aussicht auf Erfolg haben. Anm. d Red.

[2]) Compt. rend 113, 141.

[3]) Wir teilen nicht unbedingt alle die Ansichten unseres Mitarbeiters über die technischen Anwendungen des Ozons, sind aber der Ueberzeugung, dass die Ozonindustrie noch manche bedeutende Fortschritte zu verzeichnen haben wird und dass das Gebiet der Anwendung des mächtigen Oxydationsmittels dementsprechend ein immer grösseres werden wird. Zur technischen Verwendung des Ozons wäre es vor Allem nötig, Mittel und Wege zu finden, dasselbe in einem aufbewahrbaren, marktfähigen Zustande zu erhalten Lösungen von Ozon in Wasser, event. unter Zusatz von verschiedenen Substanzen, haben sich bislang als zu wenig haltbar erwiesen. Ein viel günstigeres Verhalten zeigt comprimirte ozonisirte Luft, bezw. ozonisirter Sauerstoff, deren fabrikmässige Herstellung bei den heutigen Hilfsmitteln der Technik keine Schwierigkeiten entgegen stehen. Im Uebrigen möchten wir die Interessenten für den in Frage stehenden Gegenstand auf den Vortrag von Dr. O. Frölich (Elektrot. Ztschr. 1891, S. 340) verweisen, in welchem u. A. die technische Verwendung der physiologischen Wirkungen des Ozons einer eingehenderen Betrachtung unterworfen wurde. D. Her.

Das Arld'sche Drahtbundverfahren.

Das in No. 1 dieser Zeitschrift beschriebene Verfahren zur Herstellung von Abzweigungen ohne Anwendung von Lötungen oder Klemmschrauben bildet in der That ein vielfach willkommenes Auskunftsmittel und hat in Lokalen mit Säuredämpfen auch grosse Vorzüge. Man bedarf jedoch, besonders bei dünneren Drähten, der beschriebenen Hülsen gar nicht. Wenn man die Drähte sauber durch Zusammenwinden verbunden hat, umwindet man die Stelle mit einem Streifen aus nicht zu dünnem Stanniol, drückt das Stanniol gut in die Windungen fest und umwickelt das Ganze in mehrfacher Lage mit Streifen von Guttapercha-Papier. Befeuchtet man nun die fertige Abzweigungsstelle oberflächlich mit Schwefelkohlenstoff, der die Guttapercha oberflächlich löst, so verbinden sich die Lagen und geben, sich beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes zusammenziehend, einen vorzüglichen und dauernden Schutz der Stelle.

H. Steinach.

Die beschriebene Verbindung ist sicherlich für manche Zwecke vollkommen geeignet und ausreichend. Da jedoch, wo es sich um Herstellung eines dauernden und längere Zeit sicheren Kontaktes handelt, ist der Arld'sche Drahtbund, der auch einfacher und wesentlich rascher auszuführen ist, gewiss vorzuziehen. Anmerk. d. Red.

Patent-Besprechungen.

Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Zink. Ernst Wilhelm Brackelsberg in Ohligs. D. R.-P. No. 75 090.

Das Verfahren bezweckt, vermittelst eines mit Kühlvorrichtung versehenen kombinierten Flamm- und Gebläseofens die Gewinnung von Zink und die Entzinkung von Erzen, speziell Eisenerzen, Kiesabbränden etc., um solche für die Verhüttung verwendbar zu machen und in geeignete Form zu bringen.

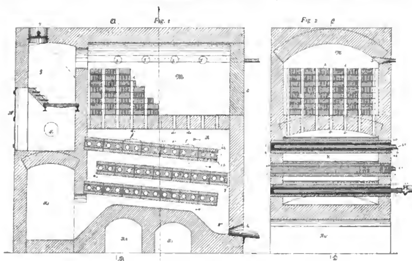
Der für den Zinkgewinnungsprozess benutzte Ofen ist auf beiliegender Zeichnung dargestellt, und zwar zeigt:

Fig. 1 einen Längsschnitt nach *C-D*,

Fig. 2 einen Querschnitt nach *A-B*.

Fig. 3 stellt die Aufstapelung der zinkhaltigen Erze dar.

Der für den gedachten Prozess benutzte Ofen besteht aus einem Generator *G*, aus einem muffelartigen Raum *M* und aus einem Konden-



sationsraum K, an welchen sich ein Kanal K^1 für die abgehenden Gase anschliesst.

Der Generator G ist mit einer mit Deckel verschliessbaren Einfüllöffnung F und mit einer an ein Dampfstrahlgebläse anschliessenden Oeffnung F^1 versehen. Zur Entfernung der Asche sind luftdicht schliessende Thüren H angebracht.

Der Raum M dient zur Aufnahme der Erze. In seinem oberen Theil sind Oeffnungen J zur Einführung von Druck- oder Zugluft angebracht. Im Boden des Ofens sind Kanäle d^1 ausgespart, welche die gebildeten Gase und Dämpfe in den Kühlraum K führen. Die Wand e des Raumes M wird beim Einfüllen der Erze und beim Entfernen der Rückstände weggerissen und, nachdem der Ofen gefüllt ist, wieder luftdicht aufgemauert.

In dem Kondensator K sind metallische Körper f zur Abkühlung der Ofengase so gegen einander gelegt, dass Flächen entstehen, die von den heissen Gasen und Dämpfen nach einander, wie der Pfeil zeigt, passiert werden müssen. Diese Flächen sind nach einer Seite hin geneigt, so dass sich das kondensierte Zink an den tiefsten Stellen der Flächen ansammelt und entweder direkt oder durch die Oeffnung g in die Mulde g^1 fliesst, aus welcher es periodisch durch Oeffnen der Stichöffnung h abgelassen wird.

Die Kühlkörper f bestehen aus gusseisernen Stäben i, in welche U-förmige Rohre i^1, durch welche beim Betriebe des Ofens Wasser zirkuliert, eingegossen sind. Um die Verdichtung des Zinks allmählich zu bewirken, und dasselbe flüssig und nicht in Form von Zinkstaub zu erhalten, sind die Stäbe i mit einer Chamotteschicht i^2 versehen. Die Menge des Kühlwassers kann durch Hähne i^3 reguliert werden. K^2 und K^3 sind Gewölbe zur Kühlung der Ofensohle.

Der Kanal K^1 führt die Gase in den Generator eines zweiten Ofens, um die in diesem Ofen aufgestellten Briketts zu trocknen, und dann unter die Kessel oder zu den Röstöfen u. s. w. Die Führung der Abgase durch einen frisch gefüllten Ofen bezweckt die Ablagerung etwa mitgerissenen Zinks in den Kanälen d.

Bei der Ausführung des Verfahrens werden geschwefelte Erze erst durch Rösten in oxydische übergeführt und dann in einer Mischmaschine oder einem Kollergang innig mit Reduktionsmitteln (Anthracitkohle, Kokeasche etc.) gemischt oder vermahlen, hierauf vermittelst einer Brikettpresse zu Stücken a, Fig. 3, geformt und dann mit Kohlenbriketts b oder mit Koks in den Raum M des bei der Wand e geöffneten Ofens so eingesetzt, dass Kanäle d entstehen, welche mit den in der Sohle des Ofens ausgesparten Kanälen d^1 korrespondieren. Wenn der Ofen gefüllt ist, wird die Wand e luftdicht aufgemauert und mit Lehm etc. verschmiert. Der Generator wird alsdann angeheizt, durch Zuführung von Luft und

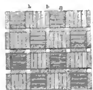


Fig. 3.

Dampf Generatorgas gebildet und durch Einführung von Luft durch die Oeffnungen *J* der ganze Muffelraum *M* zunächst auf Rotglut gebracht und dann durch schärfere Luftzufuhr die Hitze so weit gesteigert, dass das Zink abdestilliert. Dabei fritten eisenhaltige Erze durch die Bildung von Eisenoxyduloxyd zusammen. Die Kühlung der Gase wird so geleitet, dass in dem unteren Teil des Kondensators *K* dunkle Rotglut herrscht, bei welcher sich der Zinkdampf kondensiert, und das Zink in der Mulde g^1 flüssig bleibt. Die Zuführung der Luft durch die Oeffnungen *J* hat so zu erfolgen, dass im Innern des Raumes *M* die Verbrennung der Briketts *b* nur zu Kohlenoxyd und nicht zu Kohlensäure stattfindet, was durch Untersuchung der Abgase leicht konstatiert werden kann. Die Durchsetzung der Erzbriketts mit Kohlenbriketts oder mit Koks hat den Zweck, sowohl in dem Raum *M*, als auch in dem Raum *K* stets ein stark reduzierendes Gas zu haben und etwa gebildete den Kohlensäure durch die glühende Kohle oder glühenden Koks zu Kohlenoxyd zu desoxydieren

Da die Destillation und nahezu vollständige Entfernung des Zinks (bis zu 0,5 pCt.) schon bei einer Temperatur vor sich geht, die unterhalb des Schmelzpunktes von Eisenoxyduloxyd liegt, so empfiehlt es sich, die Temperatur nicht bis zur vollständigen Schmelzung zu treiben und es zu regulieren, dass nur ein Zusammenfritten stattfindet. Erforderlich aber ist, dass in dem Ofen während des ganzen Prozesses ein stark reduzierendes Gas (Kohlenoxyd) bezw. der zur Bildung desselben erforderliche Kohlenstoff vorhanden ist.

Einfassung von Elektrodenplatten für Sammelbatterien, von M. Hartung in Berlin. D. R.-P. No. 69 586

Die Erfindung betrifft eine Randeinfassung für die Elektrodenplatten von Sammelbatterien, insbesondere für solche Platten, welche ganz oder vorwiegend aus wirksamer Masse ohne einen diese letztere tragenden Metallkörper hergestellt sind. Die Randeinfassung soll der Elektrodenplatte eine grössere Festigkeit bei den im Betriebe stattfindenden Ausdehnungen und Zusammenziehungen gewähren, dabei aber gleichzeitig für diese Ausdehnungen genügenden Spielraum bieten, so dass die Bildung von Rissen und Sprüngen in der Platte verhütet wird. (El. Anz. 1894. 40. 708.)

Nach Art der Zamboni'schen Säule aufgebautes Trockenelement, von Dr. Hugo Koller in Wien. D. R.-P. No. 70 188.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Trockenelemente mit gallertartiger Füllmasse, welche nach Art einer Zamboni'schen Säule zu einer Batterie zusammengestellt, lange Zeit unverändert bleiben und dabei den Vorteil haben, dass sämtliche Klemmen und Gläser in Wegfall kommen, sowie dass alle Teile leicht ausgewechselt werden können.

Die um die Elektroden befindlichen, die erregenden Metallsalze enthaltenden Agar Agar-Platten sind von einander durch mit Oeffnungen versehene porösen wasserundurchlässige, isolierende Stoffe, wie Guttaperchapapier, paraffiniertes Papier getrennt, so zwar, dass die einzelnen Oeffnungen gegen einander ersetzt angeordnet sind. Dadurch wird die Diffusion, die bei den Agar-Agar-Platten an und für sich eine langsame ist, noch mehr erschwert und die Einwirkung des Elektrolyten an der Elektrode, an welcher er schädliche Reaktionen veranlassen könnte, hintangehalten

Die Erregungsmasse wird hergestellt durch Aufweichen von Agar-Agar in der 16—30 fachen Menge Wasser und Kochen, bis es jede Struktur verloren hat. Damit die Masse später nicht eintrocknet und dadurch zusammenschrumpft, setzt man derselben noch 1–6 Gewichtsteile Syrup zu.

Man dampft dann auf die gewünschte Dicke ein und bringt kurz vor dem Erstarren die zur Elektricitätserregung dienenden Salze in fester Form oder in konzentrierter Lösung hinzu. Man kann alle bekannten und sonst in galvanischen Elementen zur Verwendung kommenden Salze benutzen, ausgeschlossen sind nur jene, welche das Gerinnen des Agar-Agar verhindern.

Durch tüchtiges Rühren bewirkt man eine möglichst gleichmässige Verteilung der zugebrachten Salze.

Während Kochsalz mit Agar-Agar ohne Nachteil gekocht werden kann, würde dies bei Kupfervitriol nicht angehen, man muss also diese Metallsalze erst kurz vor dem eintretenden Erstarren zubringen.

Die Menge der Metallsalze wählt man in der Weise wie bei den Elementen mit flüssigen Elektrolyten, sollte aber bei konzentrierter Lösung dadurch die Gewinnung des Agar-Agar verhindert werden, so nimmt man eine verdünntere Lösung des betreffenden Salzes und entzieht dem erstarrten Agar-Agar durch Trocknen an erwärmter Luft das überflüssige Wasser, bis Auswittern von Krystallen erfolgt. (Elektrot. Anz. 1894, S. 657.)

Elektrodenplatte für elektrische Sammler von A. Brandenburger in Hamburg. D. R.-P. No. 70 431.

Vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine

Elektrodenplatte, welche viel wirksame Masse enthält und eine sehr grosse Oberfläche besitzt.

In eine von einem Rahmen umgebene Bleiplatte werden Löcher derart gepresst oder gestanzt, so dass die aus den Löchern herausfallenden Stücke noch mit einer Seite an der Platte sitzen bleiben, also nur hakenartig herausgebogen werden.

Die Ausbiegung der Haken geschieht so weit, dass sie mit dem Rahmen in gleicher Höhe liegen. Auf diese Haken wird alsdann die Füllmasse aufgetragen, dieselbe dringt hierbei durch die einzelnen Löcher auf die andere Seite der Platte hindurch und bildet so ein einziges Ganzes. (El. Anz 97. 40. 708.)

Referate.

Jules Garnier. Anwendung des elektrischen Stromes zur Verfolgung der Phasen einiger chemischer Prozesse. (Compt. rend. 1894. 18. S. 588.)

Der Verfasser presst zwischen zwei Stahlcylinder ein Gemisch von Nickeloxyd und Holzkohle. Das ganze wird erhitzt, während von den Stahlcylindern aus eine Leitung zu einer Stromquelle führt. Zu Beginn zeigt das gleichzeitig eingeschaltete Ampèremeter keinen Strom an, der da Gemisch von Nickeloxyd und Holzkohle isoliert. Das Voltmeter zeigt eine Spannung von 50 Volts. Mit zunehmender Reduktion des Nickeloxyds stieg der Strom bis zu einem Maximum von 50 Amp., während der Widerstand sich unter die Grenze der Messbarkeit verringerte. Nach kurzer Ruhe zeigten die Messinstrumente eine Umkehr: das vollständig reduzierte Nickel begann jetzt, sich mit Kohlenstoff zu sättigen und sein Widerstand nahm wieder zu.

Der Verfasser weist darauf hin, wie seine Methode ein Mittel geben könne, um metallurgische Prozesse entfernt vom Orte ihrer Ausführung zu überwachen. ac.

Le Blanc. Über die kleinste zur Zersetzung von Elektrolyten erforderliche elektromotorische Kraft. Berthelot Bemerkungen hierzu. (Compt. rend. 1894 18. S. 411.)

Le Blanc macht gegenüber einer Arbeit von Nourrisson darauf aufmerksam, dass er dessen Resultat drei Jahre früher auf Grund der Dissociationstheorie angegeben und experimentell erwiesen habe. Er hat die kleinste elektromotorische Kraft bestimmt, welche zur sichtbaren Zerlegung der Alkalisalze erforderlich ist. Erst von einer bestimmten elektromotorischen Kraft an gab der Galvanometer bei weiterer Aenderung der elektromotorischen Kraft eine wahrnehmbare Ablenkung. Der so bestimmte Zersetzungspunkt liess sich auf einige Hundertstel Volt genau feststellen.'

Vor allem wichtig ist diese Arbeit dadurch geworden, dass zur Erklärung der erhaltenen übereinstimmenden Zahlen angenommen wurde, es läge hier eine primäre, nicht wie die bisherige Hypothese lautete, sekundäre Wasserzersetzung vor. Freilich sollte dieselbe nur an den Elektroden stattfinden, nicht aber auf eine Anteilnahme des Wassers an der Leitung weisen. Die Frage, ob primäre oder sekundäre Wasserzersetzung anzunehmen sei, bildet noch den Gegenstand lebhafter Controverse.

Berthelot weist in seinen Bemerkungen darauf hin, dass er die gleichen Beobachtungen bereits im Jahre 1882, freilich von gänzlich verschiedenen Annahmen ausgehend, gemacht habe. Es handelt sich nach seiner Ansicht bei den erhaltenen Resultaten nicht um eine Bestätigung oder Verwerfung einer Theorie über die Konstitution der Elektrolyte, sondern um einen von jeder Hypothese unabhängigen Erfahrungssatz, welcher besagt, dass die anzuwendende elektromotorische Kraft in erster Linie abhängt von der Differenz zwischen dem chemischen Anfangs- und Endzustand, gleichviel ob derselbe durch primäre oder sekundäre Wirkungen herbeigeführt wurde. Der gesuchte Wert entspricht der Summe aus der bei Zersetzung der Elektrolyten und bei Zersetzung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff verbrauchten Wärmemengen.

Berthelot kam auf Grund seiner thermochemischen Betrachtungen zu genau gleichen oder nur sehr wenig abweichenden Zahlen wie Le Blanc und Nourrisson. Er hebt dabei den bemerkenswerten Umstand hervor, dass ein Gesetz, welches die kleinste zur Zersetzung erforderliche elektromotorische Kraft bestimmt, lange vor Aufstellung der Dissociationshypothese durch Arrhenius sich ergeben habe, so dass diese, welche nach Le Blanc die Grundlage für jenes Gesetz bildet, nicht berechtigt sei, dasselbe als ihr Ergebnis zu bezeichnen. ac.

Neues Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung des Natriums. Vautin. (Ann. Ind. 1894. 464.)

Anstatt bei der Darstellung des Natriums eine feste Kathode anzuwenden, benutzt Vautin eine Kathode von geschmolzenem Blei, welches eine bedeutende Absorptionsfähigkeit für Natrium besitzt und dieses Metall mit grosser Begierde aufnimmt. Das geschmolzene Blei befindet sich am Boden des Schmelzgefässes, die Anoden von Retortenkohle sind im oberen Teile angebracht. Die Elektrolyse des geschmolzenen Kochsalzes wird fortgesetzt, bis das Blei genügend mit Natrium beladen ist, dann giesst man die Legierung aus und lässt sie behufs Gewinnung von Natronhydrat abkühlen. Sie bildet dann eine graue, zerreibliche, schwere, metallische Masse. In Berührung mit Wasser zerfällt die Legierung vollständig, das Natrium löst sich unter Wasserstoffentwicklung zu Natronhydrat, während das Blei in Form eines Pulvers sich am Boden absetzt. In diesem Zustand wird es vom Natriumhydroxyd nicht angegriffen, wahrscheinlich infolge der Anwesenheit von Spuren Natrium, welche jede Oxydation verhindern. Nach dem Umschmelzen wird das Blei von neuem als Kathode verwendet.

Das an der positiven Elektrode freiwerdende Chlor wird natürlich aufgefangen und zur Chlorkalkfabrikation verwendet.

Die Legierung von Blei und Natrium findet nicht nur Verwendung zur Darstellung von Natriumhydroxyd, sie kann auch benützt werden in der Mehrzahl der Prozesse, bei welchen man sich des metallischen Natriums bedient. So z. B. zur Darstellung eines Gemisches von Cyankalium und Cyannatrium aus dem gelben Blutlaugensalz. Man könnte auch Natriumsuperoxyd daraus gewinnen, wenn man die genau notwendige Menge Wasser dazu giebt, um Natriumoxyd zu bilden, worauf man das Blei davon trennt und das Oxyd im Luftstrom erhitzt, um es in den Zustand des Superoxydes überzuführen.

Vor kurzem hat Vautin sein Verfahren dahin verbessert, dass er es kontinuierlicher gestaltete. Ein zweiter Recipient steht durch eine Röhre mit dem Boden des Bleibades in Verbindung und ist gleichfalls mit geschmolzenem Blei angefüllt. In diesen zweiten Bleibehälter diffundiert das Natrium mit grosser Schnelligkeit, so dass durch fortwährende Zugabe von geschmolzenem Blei und Kochsalz in das Elektrolysiergefäss aus dem Recipienten die Bleinatriumlegierung kontinuierlich entnommen und durch Behandeln derselben mit Wasserdampf kontinuierlich Natronhydrat gewonnen werden kann.

Eine andere Schwierigkeit, diejenige des Angriffs des Chlors auf das Eisen des Schmelzgefässes wurde von Vautin auf einfache Weise behoben. Er verwendet ein Gemisch von Chloriden, um bei niedrigerer Schmelztemperatur arbeiten zu können, während er das zu schützende Eisen in geschmolzenes Kochsalz taucht, welches bei der Operationstemperatur noch nicht schmilzt, also einen förmlichen Emeil bildet, auf den das Chlorgas ohne Einwirkung ist.



Darstellung von Calciumcarburet im elektrischen Ofen. H. Moissan. (Compt. rend. 1894. 501.)

Das Calciumcarbid gewinnt Moissan aus einem innigen Gemisch von 120 g gebranntem Marmor und 70 g Zuckerkohle durch Erhitzen im elektrischen Ofen auf eine Temperatur von etwa 3500° mittelst eines Stromes von 350 Amp und 70 Volt während 15—20 Minuten.

Die Reaktion verläuft nach der Formel

$$2\,CaO + 3\,C = CaC_2 + 2\,CO.$$

Die Ausbeute beträgt 120—150 g.

Weniger günstig ist die Anwendung von kohlensaurem Kalk. Das Reaktionsprodukt lässt sich gut spalten und ist krystallinisch, abgesonderte Krystalle sind braunrot undurchsichtig und glänzend. Ihre Dichte beträgt 2,22.

Das Calciumcarbid ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Petrol und Benzin. Es wird weder in der Kälte noch in der Hitze von Wasserstoff angegriffen. Trockenes Chlor wirkt in der Kälte nicht ein, bei 245° wird das Carbid in einer Chloratmosphäre glühend und es entsteht $CaCl_2$ und Kohlenstoff. Mit Sauerstoff verbrennt es bei dunkler Rotglut, indem Calciumcarbonat entsteht. Mit Schwefeldampf tritt bei 500° Erglühen ein, es bildet sich Schwefelcalcium und Schwefelkohlenstoff. Stickstoff, Silicium und Bor sind ohne Einwirkung, Phosphor bildet Phosphorcalcium. Ebenso sind die meisten Metalle ohne Einwirkung. Die interessanteste Reaktion ist die mit Wasser. Das Calciumcarbid wird dadurch unter stürmischer Entwicklung von reinem Acetylen zersetzt, so dass man dasselbe als Mittel zur Darstellung von grösseren Mengen Acetylen benutzen kann.

Darstellung von Kohlenstoffborid. H. Moissan. (Compt. rend. 1894. 556.)

Das auch schon von Joly (Compt. rend. 1893. 456) erhaltene Kohlenstoffborid von der Formel Bo_6C gewinnt Moissan dadurch, dass er den elektrischen Lichtbogen auf Bor und Borverbindungen bei Gegenwart von Kohlenstoff einwirken lässt. Es bildet einen krystallinischen Körper, der in besonders schönen Krystallen auftritt, wenn man das Gemenge von Bor und Kohle in Kupfer zusammenschmilzt und das Kupfer mit Salpetersäure weglöst. Es stellt dann schwarze glänzende Krystalle vor vom spez. Gew. 2,51. Von Chlor wird es unter Erglühen angegriffen, dabei entstehen Borchlorid und Kohlenstoff, mit Sauerstoff verbrennt es bei 1000° langsam, aber schwieriger als Diamant und bildet Kohlendioxyd und einen schwarzen Rückstand, der Borsäure enthält. Schwefel, Stickstoff und Phosphor wirken nicht darauf ein, ebensowenig die Säuren.

Der neue Körper ist durch seine Härte ausgezeichnet, welche die des Siliciumcarbids (Carborundum) übertreffen soll.

Messungen an Accumulatoren, System Pollak. (Elektrotechn. Anz. 1894, S. 600.)

Die Frankfurter Accumulatorenwerke C. Pollak & Co. in Frankfurt a. M. haben im Jahre 1892 zwei Accumulatorenbatterien an die Gesellschaft „Blockstation Zeil-Holzgraben" daselbst geliefert. Nach $1^1/_2$jähriger Betriebszeit wurden nun auf Veranlassung der Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft vorm. Schuckert & Co. in Nürnberg neuerliche Messungen der Kapacität und des Nutzeffektes vorgenommen, die ein geradezu vorzügliches Resultat ergaben. Der ersten Entladung mit maximaler Entladestromstärke von 150 Amp folgte jeweils eine Ladung mit der maximalen Ladestromstärke von 120 Amp und hierauf eine zweite Entladung mit 150 Amp zur Bestimmung des Nutzeffektes. Die Fabrik hatte eine Kapacität von 450 Amp-Std bei 150 Amp. Entladestrom und einen Nutzeffekt von 75 pCt. in Wattstunden garantiert.

Bei der am 15. Sept. 1892 in Betrieb gesetzten und am 13. März 1894 geprüften Batterie ergab sich bei der ersten Entladung eine Kapacität von 562,5 Amp. Std., mithin ein Plus von 25 pCt. über die garantierte Kapacität; nach einer Ladung mit 510 Amp Std. lieferte die Entladung 497,5 Std., also 97,5 pCt. der Amp. Std. und 83,6 pCt. der Wattstunden.

Die zweite Batterie, welche am 31. Dez. 1892 in Betrieb gesetzt wurde und am 15. März 1894 gespeist wurde, ergab 725 Amp. Stunden bei der ersten Entladung, mithin ein Plus von 61,1 pCt., und nach einer Ladung mit 700 Amp. Stunden eine Entladung von 680 Amp Stunden, also einen Nutzeffekt von 97,1 pCt. der Amp. Stunden und 81,9 pCt. der Wattstunden.

Dabei wird von der Firma Schuckert & Co. bestätigt, dass seit der Inbetriebsetzung dieser Batterien keinerlei Reparaturen notwendig waren.

Ueber die Unzulässigkeit des Vernickelns elektrischer und magnetischer Apparate. A. Ebeling. (Zts f. Instrumentenkunde 1894, S. 100.)

Bei der Prüfung einer mit Gradteilung versehenen Kompassbussole in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zeigte es sich, dass die Magnetnadel ihre Richtung gegen den magnetischen Meridien beim Drehen der Bussole um ihre Axe änderte. Dass dieser Fehler nur eine Folge der Vernickelung des Gehäuses war, ergab sich daraus, dass nach Entfernen desselben weiter keine Unregelmässigkeit mehr beobachtet werden konnte.

In diesem Falle war die Bussole allerdings stark vernickelt, aber auch eine schwache Vernickelung kann schon Störungen bewirken. Es ist deshalb angebracht, hier Vorsicht anzuraten; besonders bei Apparaten für genauere Messungen, wie Kompassbussolen, Galvanoskopen etc. dürfte man von der Vernickelung absehen, für rohe Apparate ist dies allerdings ohne bedeutenden Einfluss.

Gebrauch von Kupfernitrat im Voltameter. Beach. (Elektrot. Zeitschr 1894, S. 171.)

Beach empfiehlt in einem Aufsatze im „Americ. Journ of Science" die Anwendung von Kupfernitrat an Stelle von Kupfersulfat im Voltameter. Allerdings sind beim Gebrauch desselben verschiedene Kautelen zu berücksichtigen. Eine frisch bereitete Lösung vermag metallisches Kupfer aufzulösen, und oxydiert nach der Sättigung damit das Metall, was man aber durch Zusatz von wenig Salmiaklösung verhindern kann. Die Lösung stelle man sich in folgender Weise her: Reines Kupfernitrat wird in destilliertem Wasser gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt, um die Luft auszutreiben und dann mit metallischem Kupfer noch etwa 1—2 Stunden auf einer Temperatur von 100° gehalten. Die Dichte der Lösung soll 1,53 betragen. Vor dem Gebrauche füge man zu 100 ccm Nitratlösung etwa einen Tropfen einer konzentrierten Salmiaklösung; am besten probiert man die Menge dieses Zusatzes vorher aus ist nämlich zu viel davon vorhanden, so wird der Niederschlag beim Trocknen schmutzig, bei zu geringer Menge oxydiert sich das ausgeschiedene Kupfer in der Flüssigkeit. Die Menge des aus Kupfernitrat niedergeschlagenen Metalles ist dann unabhängig von Stromdichte und Temperatur (10 - 35°).

Ueber die Anwendung elektrischer Wärme zur Konzentration der Schwefelsäure.

Da die Anwendung elektrischer Hitzung immer weiter um sich greift, bringen wir hier Referate über zwei Aufsätze in der Chemikerzeitung, die zwar schon im vorigen Jahre erschienen sind, aber immer noch genügendes Interesse darbieten.

Alfred H. Bucherer unterzieht die Frage der Konzentration von Schwefelsäure durch elektrische Wärme einer theoretischen Betrachtung. (Chem. Ztg. 1893. 1597).

Unter der Annahme, dass die Konzentration einer 60 grädigen Säure zu einer von 66° Bé. vorgenommen werden soll, berechnet Verfasser die nötige Wärmemenge und daraus die Anzahl der Pferdekraftstunden.

Für 100 kg Säure von 66° Bé., welche aus 117 kg Säure von 60° Bé. entstehen würde, berechnet sich folgendes:

1. Erhitzung von 60° Säure von 18° auf 330° C = 10,296 Cal.
2. Erhitzung und Verdampfung von 17 kg H_2O = 12,383 „
3. Bildungswärme von 60° aus 66° + $1^1/_2$ Mol H_2O = 10,000 „

32,679 Cal.

32,679 grosse Wärmeeinheiten sind äquivalent $32{,}679 \times 4{,}2 \times 10^3$ Watts pro Sekunde und da 736 Watts = 1 Pferdekraft pro Sekunde, so ist also der mechanische Energiewert

$$\frac{32{,}679 \times 4{,}2 \times 10^3}{736 \times 3600} = 44{,}2 \text{ Pferdekraftstunden.}$$

Diese Zahl wäre auf 50 Pferdekraftstunden zu erhöhen, da während der Konzentration durch Wärmeleitung und Wärmestrahlung auch in gut isolierten Apparaten Energie verloren geht. Nimmt man nun die Kosten einer Pferdekraftstunde zu 0,04 M. an, so käme die zur Konzentration für eine Tonne Schwefelsäure von 66° nötige elektrische Energie auf 20 M.

Bezüglich der praktischen Verhältnisse des zur Erhitzung dienenden Platindrahtes rechnet Verfasser noch folgendes aus. Die elektromotorische Kraft an den Enden des Platindrahtes soll bei Anwendung von Gleichstrom nicht so gross sein, um eine elektrolytische Aktion zu bewirken, was besonders bei gewundenem Draht sehr zu berücksichtigen ist. Andernfalls würde man Wechselstrom anwenden, wobei eine Elektrolyse ausgeschlossen ist. Für einen Strom von bestimmter Stärke ist ferner ein Draht von bestimmter Dicke anzuwenden, damit die Temperatur desselben eine gewisse Höhe nicht überschreitet. Dieselbe betrage 480° also um 150° mehr als die vorhin angenommene Temperatur der Schwefelsäure, dann findet sich die Drahtstärke aus folgenden Betrachtungen.

Durch den Strom wird in einem Leiter eine Wärmemenge von $\frac{J^2 \cdot R}{4{,}2}$ Grammcal. erzeugt, oder da $R = \frac{\rho \cdot l}{\pi r^2}$ so ist die Wärmemenge = $\frac{J^2 \cdot \rho \cdot l}{4{,}2 \cdot \pi r^2}$.

Die von dem Draht abgegebene Wärmemenge ist proportional der Oberfläche, dem Temperaturunterschied zwischen Leiter und Flüssigkeit und ferner dem Betrage s des Wärmeverlustes pro 1 qcm und 1° Temp. in dem betreffenden Medium.

Also $2\pi r \cdot l \cdot s \cdot t = \frac{J^2 \rho l}{\pi r^2 \cdot 4{,}2}$ oder

$$r^3 = \frac{J^2 \cdot \rho}{2\pi^2 \cdot s \cdot t \; 4{,}2}.$$

Es ist nun ρ der spez. Widerstand des Platins bei 480° = 35 Mikrohm, s für Platin in Luft = 0,00025 Grammcal oder in Schwefelsäure nach dem Verhältnisse der Wärmeleitungsvermögen 8 : 768 = 0,024 Grammcal.

Es ergiebt sich demnach für eine Stromstärke von 364 Amp

$$r = \sqrt[3]{\frac{364^2 \cdot 0{,}000035}{2 \cdot 3{,}14^2 \cdot 0{,}024 \; 4{,}2 \cdot 150}} = 0{,}25 \text{ cm}$$

Also ist die Dicke des Drahtes 0,5 cm, die Länge ergiebt sich aus dem Widerstande R und dem Querschnitt. R beträgt bei 364 Amp u. einer Spannung an den Enden des Drahtes $= 5$ Volt $= \frac{5}{364}$, also ist $\frac{5}{364} = \frac{\rho \cdot l}{\pi \cdot 0{,}25^2}$ oder $l = 77$ cm.

C. Häussermann u. Fr. Niethammer haben nun praktische Versuche über diese Frage unternommen, die allerdings eine Anwendung dieser Methode aussichtslos erscheinen lassen. (Chem. Ztg. 1893, S 1907.)

Die Verfasser operierten zuerst mit Gleichstrom, trotzdem sie voraussahen, dass derselbe elektrolytische Nebenwirkungen ausübt. Ein Platindraht von 0,47 mm Dicke und 30 cm Länge wurde in Form eines W gebogen in ein Glas mit Schwefelsäure gebracht und ein Strom von 14 Amp. durchgeleitet, wobei eine Spannung von 7 Volt. auftrat. Da aber der Weg durch die Schwefelsäure ein kürzerer war als der durch den Draht, trat Elektrolyse ein, es bildete sich Schwefel, Schwefelwasserstoff etc., und trotz eines Gewichtsverlustes von 42 g hatte die Schwefelsäure nach 2½-stündiger Dauer nur 61,2° Bé Ein Versuch mit 10 Amp. und 6 Volt. lieferte dasselbe Resultat.

Als ein Draht in einer langen, mit Schwefelsäure gefüllten Glasröhre ausgespannt wurde, stieg die Temperatur rascher, aber es trat auch hier (bei 15 Amp. und 6,75 Volt.) Zersetzung ein. Dieselbe konnte verriogert werden bei Anwendung eines sehr engen Glasrohres, doch ergiebt sich auch hieraus ohne weiteres, dass der Gleichstrom ausgeschlossen ist, denn ein Herabgehen mit dem Widerstand würde die Wärmemenge $0{,}24\ J^2\ R$ zu klein machen.

Bei Anwendung eines Wechselstromes von 14 Amp. und 7 Volt stieg die Temperatur der Schwefelsäure sehr rasch auf 285° und nach $3^1/_4$ Stunde war die Concentration auf 65,8° Bé gestiegen. Elektrolytische Zersetzungen konnten nicht beobachtet werden. Aus den beobachteten Zahlen rechnen Verfasser einen Betrag von 1490 Wattstunden aus, welche nötig wäre, um 1 kg Schwefelsäure von 66° Bé aus 60°iger zu erhalten, gegenüber 368 Watts nach Bucherer, und kommen deshalb zu dem Schluss, dass, wenn man auch im Grossbetriebe mit besserer Wärmeökonomie arbeiten könne, dennoch eine Anwendung elektrischer Wärme zur Konzentration der Schwefelsäure kaum rentabel sein dürfte.

Neues Verfahren der Ozonerzeugung. D'Arsonval. (Der Elektrotechniker 1894, S. 518.)

D'Arsonval berichtete in der internationalen Gesellschaft der Elektriker über ein Verfahren der Darstellung von Ozon aus flüssigem Sauerstoff unter Anwendung von Wechselströmen. Allerdings hat dieses Verfahren Schwierigkeiten, weil einem gewöhnlichen Laboratorium die Mittel, die Cailletet und Pictet zur Verflüchtigung der Gase anwendeten, nicht zur Verfügung stehen

Methylchlorid giebt für gewöhnlich eine Temperaturerniedrigung bis $-23°$, in einem porösen Gefäss z. B. einer Thonzelle bis $-62°$, ein Gemisch mit fester Kohlensäure sogar bis $-100-105°$ C. Dies genügt jedoch noch nicht, um Sauerstoff flüssig zu machen. Dagegen soll durch flüssiges Stickdioxyd und Kohlensäureschnee die nötige niedrige Temperatur hervorgebracht werden, sodass in einem solchen Kältegemisch aus komprimiertem Sauerstoff leicht flüssiger erzeugt werden kann.

F. Mylius und O. Fromm. Ueber die Bildung schwimmender Metallblätter durch Elektrolyse. (Wiedemann, Annalen der Physik und Chemie 1894 Nr. 4 S. 593.)

Taucht in eine Zinksulfatlösung die Kathode in Form einer Drahtspitze, so scheidet sich in den meisten Fällen das Metall als auf der Flüssigkeit schwimmendes Blatt ab Die vorliegende Arbeit untersucht in einer Reihe ungemein sorgfältiger Versuche die Bedingungen dieser Erscheinung und prüft ihr Ergebnis an den Lösungen verschiedener Metalle. Es zeigt sich, dass die Anwesenheit von Sauerstoff Grundbedingung für das Eintreten der Erscheinung ist. Sie ist mit Sicherheit immer dann zu erhalten, wenn eine Sauerstoff gelöst enthaltende Flüssigkeit, Terpentinöl, Petroleumäther, Benzol etc. auf der Metalllösung schwimmt, wobei die Dicke der Schicht unwesentlich ist. Das Metall scheidet sich stets an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten ab und es gelingt selbst Tropfen aus einer Mischung von Chloroform und Terpentinöl, die in der spezifisch gleich schweren Metalllösung schweben können, mit Metall zu überziehen. Zink, Eisen, Kobalt, Cadmium, Kupfer, Silber. Antimon lieferten die erwähnte Erscheinung. Aber auch mit leitenden Sulfiden und Oxyden liess sie sich herstellen, so mit Kupfersulfür und Bleisuperoxyd. In letzterem Falle findet natürlich die Blattbildung an der positiven Elektrode statt. a.c.

Bücher- und Zeitschriften-Uebersicht.

Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Nr. 45. Elektro-chemische Untersuchungen von Humphry Davy (1806—1807). Leipzig. Verlag von Wilh. Engelmann Preis M. 1,20.

In der Fortführung seines überaus verdienstvollen Vorhabens gelangt Ostwald zur Veröffentlichung der grundlegenden Arbeiten Davy's, wie sie dieser in den Baker-Vorlesungen zweier Jahre dargelegt hat. Man lernt beim Studium dieser Arbeiten die Bewunderung verstehen, mit welcher Faraday beständig auf sie hinweist. Der Energie in der Verfolgung der Thatsachen steht eine grosse Zurückhaltung im Beanspruchen von Anerkennung für die sich aufdrängenden Hypothesen gegenüber. Die erste Arbeit führt in der Hauptsache den Nachweis über die Abstammung der bei der „Elektrolyse des Wassers“ gefundenen Säuren und Basen; die zweite erläutert die glänzende Entdeckung der Alkalimetalle. Auf Seite 20 steht einmal „negative“ statt „positive“. Das englische Original bringt die Bezeichnung richtig Die deutsche Uebersetzung findet sich nicht in Gilbert's Annalen Bd. 23, sondern Bd. 28. ac.

J. Traube. Physikalisch-chemische Methoden 1893 Hamburg u. Leipzig, L. Voss. Preis M. 5.

Bei der vorhandenen grösseren Zahl vortrefflicher Werke über den gleichen Gegenstand sucht das vorliegende eine Berechtigung darin, dass es von einer den Unterrichtszwecken dienenden Behandlung des Gegenstandes absieht. Es will insbesondere dem Bedürfnisse des Organikers entgegenkommen, sich die zur physikalischen Charakterisierung seiner Produkte erforderlichen Methoden anzueignen. Im elektrischen Teil werden diese Bedürfnisse des öfteren die vom Verfasser in seinen Ausführungen gesteckten Grenzen überschreiten. In solchen Fällen bieten eingehende Litteraturnachweise die Möglichkeit, die Ableitung der zitierten Formeln und die Originalarbeiten über die Methoden kennen zu lernen. Diese Litteraturnachweise vornehmlich werden es dem Buche ermöglichen, sich neben den im Gebrauch befindlichen Werken zu behaupten. ac.

Allgemeines.

Elektrotechnische Ausstellung im Krystallpalast zu Leipzig vom 8.–17. Juni 1894. In der letzten Sitzung des technischen Ausschusses wurden die Herren Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Wiedemann zum Präsidenten, Prof. Dr. Ostwald und Prof. Dr. Föppl zu Vicepräsidenten der Ausstellung ernannt.

Eine viel Kraft verbrauchende Anlage, welche durch die Kraft-Centrale des Niagara Falles betrieben werden wird, ist eine grosse Aluminium-Fabrik, welche mit 3000 Pferdekräften arbeiten und das Metall direkt auf elektrischem Wege darstellen wird; das grösste Werk, welches seine Kraft der Anlage entnimmt, ist bekanntlich eine Papier-Fabrik, welche 6000 Pferdekräfte braucht; bei solchen Kraftabnahmen werden die überhaupt vorhandenen 50 000 Pferdekräfte wohl bald völlige Ausnutzung finden. (D. Elektrotechn. Wien 1894. 24. 574.)

Patent-Uebersicht.

Deutsche Patente.

Anmeldungen.

Kl. 40. C. 4893. Verfahren zur Bereitung einer Zinklösung aus Zinkerz. — Parker Cogswell Choate in New York, 38 Wall-Street. Vom 8. Januar 1894.

Kl. 40. C. 4909. Elektrischer Ofen; Zusatz zum Patente No. 74537. — Frédéric Chaplet in Paris, 15 Rue des Halles. Vom 18. Januar 1894.

Kl. 48. E 4106. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Kupfertrommeln mit Versteifungsrippen. — Elmore's German & Austro Hungarian Metal Company Limited in London und Paul Ernst Preschlin in Schladern a. d. Sieg. Vom 3. März 1894.

Kl. 48. K. 9606. Verfahren zum Verdichten und Formen elektrolytischer Metallniederschläge. — Ignatz Klein in Budapest, I. Bez. Atilla-Gasse 3. Vom 30. März 1892.

Kl. 75. C. 4618. Elektrolyse von Salzlösungen unter Benutzung von Quecksilberelektroden. — Hamilton Young Castner in London, 13 Abchurch Lane. Vom 6. Juni 1893.

Ertheilungen.

Kl. 40. No. 75403. Verfahren zur Fällung von Wismuth, Blei und Silber aus kupferhaltigen Laugen — W. H. Wynne und Dr. W. Stahl in Niederfischbach bei Kirchen a. Sieg. Vom 18. Mai 1893 ab.

Kl. 40. No. 75556. Anode aus basischen Zinksalzen. — A. Höflich in München, Adelgundenstr. 23. Vom 8. Juli 1893 ab.

Kl. 48. No. 75482. Elektrolytische Metallabscheidung mit intermittierendem Strome. — Dr. A. Coehn in Berlin N.W., Händelstr. 2. Vom 1. Juli 1893 ab.

Uebertragungen.

Kl. 21. No. 73719. Depolarisationsmasse für galvanische Elemente. Vom 4. August 1892 ab. Uebertragen auf Max Kantorowicz, Edmund Kantorowicz und Joseph Kantorowicz in Posen, Wronkestr. 6.

Zurücknahme von Anmeldungen.

Kl. 40. A. 3420. Elektrischer Tiegelofen. — Vom 22. Januar 1894.

Löschungen.

Kl. 12 No. 68834. Darstellung unlöslicher Metallchloride mittelst Elektrolyse.

Kl. 40 No. 28452. Verfahren und Apparat zum Amalgamieren von Gold und anderen Metallen unter Zuhilfenahme von Elektrizität.

Kl. 48. No. 63408. Vorrichtung zum Entfernen verzinkter Gegenstände aus dem Bade.

Kl 48 No. 70268. Vorbereitung von Aluminium oder dessen Legierungen für die Herstellung galvanischer Ueberzüge.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21. No. 24756. Galvanische Batterie mit gemeinsamem Elektrodenträger für mehrere, in einem Batteriegefäss angeordnete Elektrodenpaare. — E. Vohwinkel, Fabrikant in Wien. Vom 22. März 1894. — V. 382.

Kl. 75. No. 23966. Elektrolytischer Apparat, bei welchem die die einzelnen Zellen abteilenden Diaphragmen zwischen vorschraubbaren Flanschen dicht und sicher eingespannt werden. — René Payelle und Dr. Joachim Wiernik, beide in Nancy. Vom 24. März 1894. — P. 906.

Ausländische Patente.

Amerika.

No. 514276. Elektrolytische Scheidung des Nickels vom Kupfer. — P. D. Ricketts. Vom 6. Februar 1894.

No. 514318. Elektrode zur Herstellung von Chlor und Aetznatron. — J. Greenwood. Vom 6. Februar 1894.

No. 514681. Elektrolytische Zelle. — E. A. Sucoer. Vom 13. Februar 1894.

No. 415401. Elektrischer Erhitzer. — A. S. Hatch. Vom 27. Februar 1894.

No. 515652. Apparat zur elektrischen Erhitzung oder Verarbeitung von Metallen. — L. A. Coffin. Vom 27. Februar 1894.

No. 515693. Elektrischer Erhitzer. — S. E. Nalling. Vom 27. Februar 1894.

No. 515778. Elektrische Metallverarbeitung. — H. Lemps und W. S Moody. Vom 6. März 1894.

No. 516071. Elektrischer Erhitzungsapparat. — A. E. Appleyard. Vom 6. März 1894.

No. 516095. Elektrischer Heizkörper. — S. B. Jenkins. Vom 6. März 1894.

No. 516152. Elektrischer Erhitzungsapparat. — A. Cobrano. Vom 6. März 1894.

No. 516312. Elektrische Metallverarbeitung. — H. Lemps und W. G. Moody. Vom 13. März 1894.

England.

(Bekannt gemacht April-Mai.)

No. 6241. Verfahren zum elektrischen Niederschlagen und Befestigen von Metallen vermittelst eines auf keramischen Gegenständen eingebrannten Mediums. — Fr. Alf. Rbend und Harry Gg. Coleman, 6 Backstr. Stocke-un-Trent.

No. 6495. Verfahren, eiserne Rohre gegen Zerstörung durch Rost durch Hindurchleiten elektrolytisch gewonnener Chlorlösung als Desinfectionsmittel zu schützen. — Eug Hermit Edw. James Peterson und Cb. Friend Cooper, 28 Southampton Buildings, London.

No. 6497. Neuerung an Apparaten für die Elektrolyse von Chlorlösungen zu Desinfections zwecken. — Eng. Hermit Edw James Peterson und Ch. Friend, London.

No. 6947. Neuerungen an Apparaten für elektrolytische Zwecke — Herb Guthric, 46 Lincoln's Inn Field, London

No. 7075. Neuerung in der galvanischen Versilberung von Neusilber oder ähnlichen Metallen. — John Walker, 14 Fieldhead, Sheffield.

No. 7145. Neuerung in dem elektrischen Niederschlagen von Metallen oder metallischen Zusammensetzungen und in der Behandlung der niedergeschlagenen Metalle oder Zusammensetzungen — Sher. Osborn Cowper Coles und Belduin W. Walker, London.

No. 7205 und 7206. Neuer oder verbesserter Prozess für das elektrische Niederschlagen des Aluminiums oder der Aluminiumverbindungen. — Alfr. Fr. Bilderbeek, Corness 24, London.

No. 7603. Anwendung der Elektrizität zur Herstellung von Cyanit und Ferrocyenit und Verbesserung hierzu. — Ch. J. Hemmerton, 8 St. John Terrace, London.

No. 7801. Neuerung an elektrischen Apparaten. — Carl Kellner, 46 Lincoln Inn Fields, London.

No. 7853. Neuerung bei dem elektrischen Niederschlagen schwerer Metalle durch basische Metallmischung. — Will Arth. Thoms und W. H. Burgum, 58 Lombard Str, London.

No. 7950. Neuerungen an Apparaten für elektrolytische Zwecke — Herb. Gutbric, 46 Lincoln Inn Fields, London.

No. 7985. Verbesserte Methode oder Prozess zur Gewinnung von Aetznatron oder Chlorgas durch die Elektrolyse der gewöhnlichen Salzlösung. — Thom. Drake, Huddersfield.

No. 8061. Verbesserter Apparat und Prozess für die elektrochemische Zersetzung. — Henry Carmichael, 55 Chancere lane. London.

No. 8115. Neuerung an Apparaten für die elektrolytische Herstellung von Röhren oder anderen runden Gegenständen. — Francis Edw. Elmore, 28 Southampton Buildings, London.

No. 8815. Neuerung in elektrolytischen Zellen. — Ludw. und Rob. Mond, High Hollborer 323, London.

No. 8817. Neuerung und verbesserter Apparat für das elektrische Niederschlagen der Metalle. — Hans Alexander, 34 Southampton Buildings, London.

Frankreich.

(Bekannt gemacht Januar-1. März.)

No 233117 und 233118. Elektrisches Diaphragma. — Sté. anonyme des Anciennes Salines domaniales de l'Etat. Vom 29 Oktober 1893.

No. 233292. Neuerung in der Elektrolyse der Chlorüre, Jodüro, Bromüre, salpetersauren und anderen Salzen und an den Apparaten hierzu. — Hargreves et Bird. Vom 9. Oktober 1893.

No. 233483. Apparat für die elektrolytische Trennung von Salzlösungen. — Kellner. Vom 17. Oktober 1893.

No 233514. Auftragen des elektrolytisch gewonnenen Chrom. — Plaquet et Bonnet. Vom 18. Oktober 1893

No. 233685. Elektrisches Gefäss — Thofehrn. Vom 27. Oktober 1893.

No 233996. Verfahren zum Härten aluminiumhaltiger Stoffe durch elektrische Schmelzung. — Verlin. Vom 11. November 1893.

No. 234003. Ofen zum Brennen und Dörren durch Elektrizität. — Schindler-Jenny. Vom 11. November 1893.

No. 233920. Erzeugung metallischer Ablagerungen von verschiedener Stärke auf demselben Gegenstande und in einem einzigen Arbeitsgange durch den elektrochemischen Prozess — Haegele. Vom 8. November 1893.

No 233945. Apparat zur elektrischen Heizung. — De Segundo et Dorham. Vom 9. November 1893.

No. 234327. Verfahren und Apparat zur sofortigen Absonderung der elektrolytisch erzeugten Flüssigkeit oder Lösung. — Hulin. Vom 25. November 1893.

Aufgestellt durch das Patent- und technische Bureau von C. Gronert in Berlin.

Brief- und Fragekasten.

(Die Benutzung dieser Rubrik zu fachmännischen Fragestellungen und zu Beantwortungen derselben wird den Lesern bestens empfohlen.)

Herrn stud. electrot. C. G in Wien. Die Streifenbildung auf galvanischen Metall- und sonstigen Niederschlägen findet der Hauptsache nach ihre Erklärung in der Bildung von lokalen Concentrationsänderungen bezw. Flüssigkeitsströmungen in der nächsten Umgebung der Elektroden. Temperaturerhöhung dürfte im allgemeinen einen für die Bildung von Streifen günstigen Einfluss üben; ebenso eine Zunahme der Concentration des Elektrolyten, so namentlich bei Lösungen von schweren Metallsalzen und endlich eine Abnahme der Stromdichte. Dagegen wird die Bildung von streifenförmigen Niederschlägen in wirksamster Weise durch mechanische Bewegung des Elektrolyten bezw. der Elektroden entgegentreten. Wir

werden demnächst den in Frage stehenden, für die Praxis der galvanischen Metallfüllung äusserst wichtigen Gegenstand einer eingehenderen Diskussion unterwerfen und möchten Sie einstweilen auf eine diesbezügliche Abhandlung von U. Behn*) verweisen, in welcher Versuchsergebnisse über Fällung von Silber, Kupfer, Blei und Zink mitgetheilt werden.

Herrn Dr. J. P. in Zürich, Herrn E. M. in Nürnberg und mehreren anderen unserer Leser, das Verfahren von Lagrange und Hobo betreffend. Die technische Verwendbarkeit dieses Verfahrens dürfte als ausser Zweifel stehend gelten; ausgedehntere Erfahrungsergebnisse liegen uns jedoch z. Z. noch nicht vor. Wir haben unter anderem auch bei der Firma Fried. Krupp in Essen angefragt, welche angeblich Versuche mit dem Verfahren zur Härtung von Stahlkanonen, zum Tempern von Platten u. dgl. angestellt hat, erhielten jedoch erst vor kurzem die Antwort, dass derartige Versuche noch nicht ausgeführt worden sind. Was die weiteren Fragen anbelangt, so bemerken wir ausdrücklich, dass in den betreffenden Patenten **) auch der Umstand Erwähnung findet, dass die Flüssigkeit des zu verwendenden Elektrolyten mit beliebigen Zusätzen versehen werden, und dementsprechend auf den zu erhitzenden Körper verschiedene chemische Wirkungen ausüben kann. An Stelle von flüssigen Elektrolyten können angeblich auch mit solchen getränkte feste Körper verwendet werden. Angaben über die zur Ausübung des Verfahrens erforderlichen Stromdichten vermissen wir gänzlich; die in kleinem Massstabe angestellten Versuche sind für Verhältnisse im Grossbetriebe keinesfalls entscheidend. Im Uebrigen werden wir bereits in einer der nächsten Nummern eine eingehende Beschreibung des Verfahrens und der mit demselben bisher erzielten Resultate bringen.

Mehreren unserer Abonnenten. Wir müssen Ihnen mit aller Schonung und unter Versprechen unserer vollsten Diskretion erklären, dass Sie sich durch den artigen und äusserst gelungenen Aprilscherz, welchen die Zeitschrift „Prometheus" in Form eines Aufsatzes betitelt „Die praktische Ausnutzung des Jonen-Gesetzes" in Nr. 236 brachte, zu einer etwas verfrühten Feier des uns bislang unbekannten amerikanischen Forschers Dr. H. U. M. Bug, und mit ihm der ganzen Jonentheorie, haben verleiten lassen. Wir zweifeln nicht im geringsten daran, dass Herr H. U. M. Bug auch noch viel Grossartigeres leisten kann, namentlich wenn es auf Erfindung von galvanischen Elementen, Thermosäulen, lenkbaren Luftschiffen u. dgl. mehr der Menschheit unentbehrlich gewordenen Dingen ankommt, zumal er das Glück hat, in Amerika zu wohnen und in Gemeinschaft mit Edison zu arbeiten! Nachträglich erfuhren wir noch, dass bereits eine grössere Anzahl von Erfindern bezw. Patentsuchern in Europa, namentlich auf dem Gebiete der Elektrochemie, sich der gütigen Mitwirkung des genialen amerikanischen Erfinders zu erfreuen hatte „Honny soit, qui mal y pense!" — —

Herrn M. v. S. in St. Petersburg. Der „Batterienschwindel" wird leider immer noch mit grossem Eifer und mitunter geradezu bewunderungswürdiger Ausdauer betrieben. Wir müssen Sie nachdrücklich davor warnen, an den Ruin von zahlreichen Gesellschaften und einzelnen Personen erinnernd, welche an die Möglichkeit glaubten, galvanische Stromquellen mechanischen Generatoren der Elektricität in Concurrenz treten zu sehen. Es giebt eben Sachen, in welchen der Glaube noch Niemanden selig gemacht, trotz des Versprechens von „Professoren", deren Autorität Sie allerdings als unanfechtbar dahingestellt wissen wollen. Was die Elektrizitätserregung in geschmolzenen Elektrolyten anlangt, so haben wir es hier mit einer „alten Geschichte, die immer neu bleibt," zu thun. Unsere Stellung gegenüber der Frage über pyro elektrische Stromquellen finden Sie in einem Aufsatze des Herausgebers dieser Zeitschrift *) zum Ausdruck gebracht, woselbst Sie dann auch über die älteren in dieser Richtung angestellten Versuche nachlesen können.

Herrn Dr. E. P. in Wien. Ihrem Wunsche entgegenkommend, teilen wir Ihnen mit, dass das Elektrochemische Laboratorium an der Kgl. technischen Hochschule zu München vom Herausgeber dieser Zeitschrift, damals Assistent an dieser Hochschule, im Laufe der Jahre 1886—1888 mit einem Kostenaufwand von 12 000—15 000 Mark eingerichtet wurde. Der theoretische und praktische Unterricht in diesem Laboratorium wurde gleichfalls vom Genannten besorgt und zwar von Anbeginn bis zum Wintersemester 1891/92, wo ihn Herr Assistent J. Hofer ersetzte. Auch sind wir gerne bereit, nähere Auskunft über die Einrichtung dieses Laboratoriums zu erteilen, müssen aber vorher uns die dazu erforderliche Genehmigung von Seiten des Laboratoriumsverstandes Herrn Prof. Dr. W. v. Miller einholen.

Herrn A. R . . . g in Basel. Alle Ihre Fragen finden Sie im Werk von E Hoppe „Die Akkumulatoren für Elektricität", 2. Aufl. S. 120ff beantwortet und möchten wir Ihnen die Lektüre dieses Werkes angelegentlichst empfehlen.

*) Wiedemanns Ann. Bd. 51 S. 105.

**) Vgl. D. R.-P. Nr. 72 802 „Verfahren zur technischen Verwertung der bei der galvanischen Polarisation auftretenden Wärmeentwickelung" von E. Lagrange u. P. Hoho in Brüssel.

*) „Prometheus" Bd. 3 S. 161 u. 179.

Druckfehlerberichtigung.

In No. 2 sind in dem Aufsatze „Elmores Verfahren zur Herstellung nahtloser Kupferröhren" einige Druckfehler stehen geblieben, welche wir hiermit berichtigen:

auf Seite 19, Spalte 1, Zeile 26 von oben ist statt „Gelingen" „Gefüge" zu lesen,
auf Seite 19, Spalte 1, Zeile 7 von unten ist statt „Ausgleichen" „Ausglühen" und
auf Seite 19, Spalte 2, Zeile 1 von oben ist statt „korrekt" „zuerst" lesen.

Fischer's technologischer Verlag, Fischer & Heilmann, Berlin W. — Druck von A. Seydel & Cie., Berlin C., Neue Friedrichstr. 48.

Elektrochemische Zeitschrift.

Heft 4. 1894.

Ueber elektrische Diffusion.

Von
O. Lehmann.

In einen rechteckig parallelepipedischen Glastrog etwa von den Dimensionen $100 \times 100 \times 10$ mm senke man zwei Platindrähte in 90 mm Abstand als Elektroden (Fig. 1),

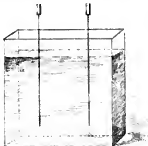


Fig. 1.

fülle den Trog mit einer wässrigen Lösung von Malachitgrün, welche durch Zusatz von Gelatine soweit verdickt ist, dass sie nach einigen Stunden zu einer lockeren Gallerte erstarrt und verbinde, nachdem dies eingetreten, die Elektroden mit einer Stromquelle von etwa 70 Volt Spannung. Man beobachtet dann folgendes:

An der Kathode entfärbt sich die Lösung, indess nicht gleichmässig, sondern so, dass sich gewissermaassen abgerundete Auswüchse aus der Elektrode bilden, welche, ein kompaktes Aggregat bildend, langsam gegen die Anode hin fortwachsen. (Fig. 2.) An der Anode ändert sich die Färbung nicht wesentlich, doch bilden sich dunkelgrün umsäumte Auswüchse von beträchtlich grösserer Dicke als die an der Kathode, welche etwa mit gleicher Geschwindigkeit wie jene gegen die Kathode hin fortwachsen. Nach etwa 25 Minuten treffen diese „Höfe" der Elektroden, wie sie der Kürze halber bezeichnet werden sollen, in der Mitte des Troges zusammen. Sofort zeigt sich nun eine ganz unerwartete und sonderbare Erscheinung. Während in der Nähe der Elektroden und bis gegen die Mitte des Troges alles ungeändert bleibt, so dass die eine Hälfte der Lösung farblos, die andere blaugrün erscheint, tritt an der Grenze plötzlich gegen die Seite der Kathode hin ein dunkelgrüner Niederschlag (Fig. 3a), gegen die Seite der Anode hin eine ganz farblose Schicht (Fig. 3b) auf, jede von etwa 4 mm Breite. Gleichzeitig machen sich in diesen beiden Schichten

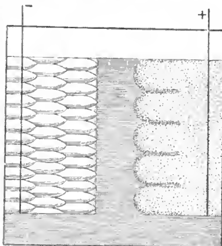


Fig. 2.

sehr heftige Bewegungen geltend und die Temperatur steigt dort ganz bedeutend bis etwa 8° über die unmittelbare Umgebung, so dass die Gelatine schmilzt.

Die Farbenveränderungen sind auch mit eigenartigen Volumänderungen der Gelatine verbunden, welche am besten hervor-

treten, wenn man die Lösung statt in dem obigen Trog in einem flachen Trog von 100 × 100 mm Grundfläche und 10 mm Höhe untersucht, indess so, dass die Flüssigkeit den Boden nur etwa 4 mm hoch bedeckt.



Fig. 3.

Man sieht dann folgendes: An beiden Elektroden steigt die Gelatine hügelartig in die Höhe und zwar ist der die Kathode umgebende Hügel farblos mit einzelnen grünen Strahlen, am Rande mit zahlreichen

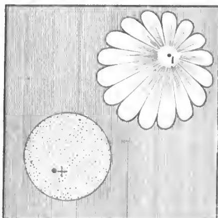


Fig. 4.

Ausläufern versehen, derjenige an der Anode blaugrün und fast kreisförmig begrenzt mit dunklerem Saum. (Fig. 4.) Bei 90 mm Elektrodenentfernung begegnen sich die beiden Höfe in 55 mm Entfernung von der Kathode etwa 30 Minuten nach Schliessung des Stromes, und sofort tritt in der Berührungsschicht eine etwa 3 mm breite, intensiv dunkelgrüne Zone gegen die Kathode hin und eine völlig farblose, etwa 7 mm breite, gegen die Anode hin auf. Die dunkelgrüne Schicht steigt beträchtlich in die Höhe, während sich die farblose so sehr senkt, dass schliesslich der Boden des Gefässes zum Vorschein kommt und somit der Durchgang des Stromes unterbrochen wird.

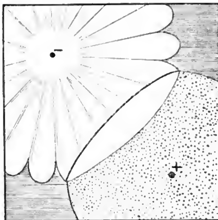


Fig. 5.

Man könnte aus diesen eigenartigen Quellungserscheinungen schliessen, dass dieselbe zum Auftreten der Hofbildung u. s. w. notwendig sei. Dies ist indess nicht der Fall. Schon bei Anwendung der obigen Gefässe beobachtet man auch bei Abwesenheit der Gelatine deutliche Anfänge der Hofbildung, doch werden sie bald zerstört durch die infolge der Stromwärme auftretenden Strömungen in der Flüssigkeit. Hindert man diese Strömungen durch Anwendung dünner Flüssigkeitsschichten, d. h. durch Einschliessen der Flüssigkeit zwischen Objektträger und Deckglas eines Mikroskops, so kann man auch ohne jedes Verdickungsmittel das Wandern der Höfe, sowie die Bildung des Niederschlags und der farblosen Zone beim Zusammentreffen aufs beste beobachten.

Erhöht man den Zusatz an Gelatine, so schreiten bei gleicher elektrischer Spannung die Höfe langsamer voran man kann aber durch Erhöhung der Spannung die

Geschwindigkeit beträchtlich vergrössern. Auch bei sehr zähen, fast festen Lösungen lässt sich das Wandern noch beobachten, wenn man entsprechend hohe Spannungen bis zu 10000 Volt und mehr anwendet.

Ersetzt man das Malachitgrün durch andere Farbstoffe, so beobachtet man mit geringen Modifikationen dieselben Erscheinungen, bald mehr, bald weniger vollkommen. Am auffälligsten sind dieselben vielleicht bei Congoroth, bei welchem der an der Anode auftretende Hof intensiv blau, der Niederschlag in der Mischzone rothgelb ist. Nachfolgende Tabelle gibt eine gedrängte Uebersicht über die bei verschiedenen andern Farbstoffen erhaltenen Resultate:

Farbstoff	Positiver Hof.	Mischzone	Negativer Hof.
Congoroth	blaugrau	rothgelb farblos	rosa-gelhroth
Bordeauxroth	roth	dunkelviolett-farblos	rothgelb
Saffranin.	blassroth	farblos-dunkelroth	roth
Aurantia	trübgelb	rothgelb-gelb	rothgelb-gelb
Indulin	blau	dunkelblau-farblos	violett
Bismarckbraun	dunkelrothgelb	blassgelb-rothgelb	gelb
Tropäolin	trübrothgelb	blassgelb-rothgelb	farblos-trübgelb
Erythrosin	roth	gelbroth-blauroth	blass-violettroth
Chrysoidin*	rothgelb	gelb-braungelb	gelb
Corallin	gelb-farblos	rothgelb-farblos	roth
Marineblau	blau	blauschwarz-farblos	violett
Fuchsin	roth-blassroth	violett-rothgelb	blass-violettroth

*) An der Kathode bildeten sich anfänglich von einer festen Haut umkleidete keulenförmige Auswüchse.

Diese Farbenänderungen, sowie auch das Aufquellen oder Zusammenschrumpfen der Gelatine lassen erkennen, dass sich in den von den Elektroden ausgehenden Höfen chemische Aenderungen vollziehen, welche vermuthlich an der Anode in einer Oxydation, an der Kathode in einer Reduktion der in der Lösung befindlichen Verbindungen bestehen. Beim Zusammentreffen der Höfe tritt unter Neutralisation der entgegengesetzten chemischen Aenderungen Rückbildung des ursprünglichen Farbstoffs in Form eines Niederschlags ein, welcher sich aber von der Lösung scheidet, da er durch die auftretenden Bewegungen entgegengesetzt elektrisch wird und somit, die dunkle Hälfte der Mischzone bildend, gegen die eine Elektrode zuwandert, während das entgegengesetzt elektrische Lösungsmittel, die farblose Hälfte der Mischzone bildend, der andern Elektrode zustrebt.

Nun ist bekannt, dass die Ausscheidung der Zersetzungsprodukte, speziell Wasserstoff und Sauerstoff, beim Durchgang eines Stromes durch eine wässrige Lösung nur an den Elektroden selbst stattfinden kann; man muss somit wohl aus den beschriebenen Versuchen schliessen, dass die auftretenden Zersetzungsprodukte in diesem Fall von den Elektroden abgestossen werden, also gleichartig elektrisch sind wie diese und dass sie sich dem in der Lösung befindlichen Potentialgefälle entsprechend fortbewegen, bis sie in der Mitte zusammentreffen und dort ihre Ladungen unter heftigen Strömungserscheinungen (wie sie bei der sog. konvektiven Leitung auftreten) ausgleichen. Somit findet in der Lösung eine Wanderung von Molekülen statt, auf der einen Seite in der Richtung des positiven, auf der andern in der Richtung des negativen Stromes, ohne dass sich die Flüssigkeit selbst bewegte, also eine molekulare Bewegung, wie wir sie nur bei der Diffusion kennen. Die Geschwindigkeit der Bewegung ist eine weit grössere als bei der gewöhnlichen Diffusion, da eben die elektrische Kraft die Triebkraft ist, und sie wird um so grösser, je grösser das Potentialgefälle, dagegen um so kleiner, je grösser die Zähigkeit der Lösung. Ist diese Deutung der Erscheinung richtig, so würde sie den unter der Bezeichnung „elektrische Endosmose“ bekannten Vorgängen anzureihen sein und könnte „elektrische Diffusion“ genannt werden, wie es bereits in der Ueberschrift geschehen ist. Mancherlei Nebenumstände, welche insbesondere bei mikroskopischer Untersuchung hervortreten, erscheinen indess nach obiger Deutung noch schwer verständlich, so dass durch weitere Untersuchungen völlige Aufklärung anzustreben ist.

Karlsruhe, 15. April 1894.

Anmerk.: Möglicherweise beruht das Verfahren der Herren **Skucek** u. **Jelen** zur elektrischen Färbung von Leder (Zeitschrift für Elektrotechnik, Wien, 1894, S. 129) auf elektrischer Diffusion, auch dürfte dieselbe bei den von **Goppelsröder** beobachteten Aenderungen von Farbstoffen bei Elektrolyse in Gegenwart vegetabilischer oder animalischer Fasern mit in Betracht kommen.

Technische Anwendungen der Elektrizität in der organischen Chemie.

Von
Dr. Max Philip (Stuttgart).

(Schluss.)

Nach dieser Abschweifung gehe ich nunmehr zum Capitel der **Zerstörung organischer Farbstoffe**, der **Bleicherei** der vegetabilischen Fasern, der Papiermasse etc. über.

Lässt man den galvanischen Strom auf die Lösung der Chloride der Alkalien oder des Calciums einwirken, so erhält man nach **Lidoff** und **Tichomiroff***) eine durch ihren Hypochloritgehalt stark bleichend wirkende Flüssigkeit. Besonders das Kaliumchlorid soll sich gut zur Erzielung einer Bleichflüssigkeit für Baumwolle, Hanf und Flachs eignen. In der Papierfabrikation findet besonders das elektrolytische Bleichverfahren von **Hermite****) Anwendung. Dasselbe beruht auf der Zerlegung einer gemeinschaftlichen Lösung von Magnesium- und Alkalichlorid unter Zusatz einer geringen Menge frisch gefällter Magnesia, um das Bad stets schwach alkalisch zu halten. Die Zersetzungszellen enthalten zwei Reihen Anoden und Kathoden. Die Anoden bestehen aus Platinadrahtsieben, die Kathoden aus Zinkscheiben, welche auf langsam sich drehenden Wellen befestigt sind. Die Chlormagnesiumlösung tritt aus einem grossen Behälter in jede Zelle ein, fliesst in ein unterhalb befindliches Gefäss und wird von da in den grossen Behälter zurückgepumpt. Ist die Zersetzung weit genug vorgeschritten, so wird die Lösung in die Bleichbottiche geleitet. Nach dem Bleichen wird die Papiermasse von der Lösung befreit und letztere wieder in den grossen Behälter zurückgeführt, von wo aufs Neue der Kreislauf und die Zersetzung der zurückgebildeten Chloride beginnt.

Dieses Verfahren lässt sich mit der Gewinnung des Zellstoffs combiniren, indem man die rohen Pflanzentheile, Sägespäne, Holz etc. in geschlossenen Gefässen mit Metallchloridlösungen, besonders Chlornatrium, erhitzt und letztere gleichzeitig mittelst des galvanischen Stroms zerlegt. Es entsteht Chlor, unterchlorige Säure, und Natriumhydroxyd; bei der Zersetzung der incrustirenden Bestandtheile durch Chlor bildet sich Chlorwasserstoff, der wieder mit dem Natriumhydroxyd Chlornatrium giebt, so dass ein beständiger Kreislauf stattfindet. Das Product ist schneeweisser Zellstoff.

Der Werth des elektrolytischen Bleichverfahrens wird von den Practikern sehr verschieden beurtheilt, nach Einigen sollen sie erfolgreich auch in Bezug auf die Kosten mit der bisher angewandten natürlichen Bleiche, der Rasenbleiche, sowohl als auch der künstlichen mittelst Chlor resp. Chlorkalk concurriren können, nach anderen haben sie sich nicht bewährt oder stellen sich die Kosten zu hoch.

Ein anderes Gebiet, auf dem die sogenannten elektrischen Verfahren Aufsehen erregt haben, ist die **Gerberei**.

Bei dem am meisten genannten elektrischen Gerbprocess von **Worms** und **Balé** in Paris (D. R. P. 41516) erfolgt die Gerbung in grossen rotirenden hölzernen Trommeln, durch welche ein Strom von 8 Ampère und 100 Volt geleitet wird. Der Gerbstoff wird hier nicht wie bei der alten Grubengerbung in fester Form, sondern als Lösung von Gerbstoffextracten unter Zusatz von Terpentinöl zur Anwendung gebracht. Nach diesem Verfahren lässt sich Sohlleder, das bei der alten Grubengerbung oft 1 Jahr brauchte, in 96 Stunden gerben und es sollen jetzt schon nach dem Worms-Balé'schen Patent in England, Frankreich und Portugal jährlich über 2 Millionen Kilo Leder hergestellt werden, während in Rio de Janeiro eine Fabrik im Bau begriffen ist, die mit zwei 250-pferdigen Dampfmaschinen jährlich 70 Millionen Kilo Leder erzeugen soll. Diese Angaben dürften mit grösster Vorsicht aufzunehmen sein.

Das zweite Verfahren ist das ebenfalls mit Gleichstrom arbeitende von **Groth** in London, nach welchem die Häute in Rahmen gespannt und in Bottichen in den Gerbstofflösungen hin- und herbewegt werden. An den inneren Seiten der Bottiche sind Kupferplatten als Elektroden angebracht, die mit den Hauptdrähten der Dynamomaschine verbunden sind. Schwere Häute werden in 3 Wochen, Kalbfelle in 48 Stunden gegerbt.

Auf andere Patente*) sei hier nur kurz verwiesen. Von einigen dieser Verfahren,

*) Le blanchiment electrique. Moskau 1883. Vergl. D. R. P. 30790, D. R. P. 32103, D. R. P. 48757 und D. R. P. 51534.

**) D. R. P. 34549 und 49851.

*) D. R. P. 27273, D. R. P. 40884, D. R. P. 41516, D. R. P. 56948.

welche Wechselströme anwenden, wird behauptet, dass durch diese die capillaren und endosmotischen Kräfte, auf welchen das Eindringen der Gerbstoffe in die Haut beruht, vergrössert werden und eine bedeutende Beschleunigung der Gerbung resultirt.

Eingehende Versuche von Seiten Eituer's, besonders über die beiden zuerst genannten Verfahren, haben nun aber gezeigt, dass die Elektricität bei diesen Methoden nur eine untergeordnete Rolle spielt, indem sie wohl einige Nebenwirkungen verursacht, wie Erwärmung und Klärung der Brühen, auf die eigentliche Gerbung jedoch ohne Einfluss ist, und dass man unter denselben Bedingungen ohne den elektrischen Strom gerade so schnell gerben kann wie bei Anwendung desselben.

Eine Reinigung und Klärung der Lohbrühen lässt sich nach Fölsing*) erreichen, wenn man die mit Oxalsäure und Chlornatrium versetzten Lohbrühen bei 60° C. elektrolysirt.

Ich komme nunmehr zu der Verwendung der Elektricität in der Gährungsindustrie und erwähne hier zunächst die Reinigung und Entfuselung des Alkohols durch elektrische Ströme. Man will hier sowohl mit gleichgerichteten als auch mit Wechsel-Strömen Erfolge erzielt haben. Nach einem anderen Verfahren wird die alkoholische Flüssigkeit mit Natriumbisulfit versetzt. Unter dem Einfluss des Wechselstroms entsteht dann schweflige Säure, welche die Aldehyde und Ketone reduciren und sich dabei in Natriumsulfat umwandeln soll.

Auch in der Kellerwirthschaft hat man die Elektricität einzuführen versucht; so soll ein Elektrisiren des Weins geeignet sein, um junge Weine rasch auszubilden, haltbar zu machen und durch Tödtung der in der alkoholischen Flüssigkeit enthaltenen Lebewesen, dieselbe zu sterilisiren**). Mengarini, der hauptsächlich dies Gebiet bearbeitet hat, vermindert den Säuregehalt des Weines durch den elektrischen Strom und hat eigene Apparate zu diesem Zweck construirt.

Auch in der Zuckerfabrikation sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden, um eine Raffination des Saftes auf elektrischem Wege zu erzielen, aber wie es scheint, ohne dass sich eines dieser Verfahren bewährt hat.

*) D. R. P. 55114.
**) D. R. P. 58157, D. R. P. 58639.

Eine wichtigere Rolle scheint die Elektricität jedoch spielen zu sollen, wo es sich um die Reinigung der mit organischer Substanz beladenen Abwasser handelt. Das wirkungsvollste Verfahren der Abwasserreinigung auf elektrischem Wege ist wohl dasjenige von Webster*). Das zu reinigende Wasser fliesst durch einen Canal, in dem Eisenelektroden angebracht sind, in Behälter, in denen sich die ausgeschiedenen festen Bestandtheile absetzen. Die an den Elektroden sich durch Zersetzung der anorganischen und organischen Substanzen abscheidenden Producte und das in Lösung gehende Eisen bewirken die Fällung resp. Zerstörung der verunreinigenden Substanzen. Mit 1 Pferdekraft lassen sich in 24 Stunden 170 cbm des Londoner Abwassers reinigen. Ferner hat man vorgeschlagen, Wasser, welches von organischen Beimengungen zu reinigen ist, mit Chloriden zu versetzen und zu elektrolysiren; das entstehende Chlor soll die schädlichen Bestandtheile oxydiren.

In mehreren Zuckerfabriken wird die Reinigung der Abwasser mit Hülfe der Elektricität betrieben, so in der Zuckerraffinerie zu Frellstedt, wo die Abflüsse unter beständigem Zusatz von Kalkmilch dem elektrischen Strom ausgesetzt werden. Als Vortheile dieses Reinigungsverfahrens werden angegeben: 1) Beschleunigung der Oxydation von übelriechenden Verbindungen, 2) Niederschläge eines grösseren Quantums organischer Kalksalze. 3) schnellerer Absatz des unter Anwendung von Elektricität gebildeten Niederschlages, 4) Verhinderung der Algenbildung und 5) ausserordentliche Haltbarkeit des gereinigten Wassers.

Mit den bisher geschilderten Anwendungen der Elektricität ist nun die Zahl der vorgeschlagenen und wirklich ausgeführten elektrischen Verfahren bei organisch-chemischen Processen noch nicht vollständig erschöpft. Auch auf manchen anderen Theilen dieses Gebietes hat man versucht, den elektrischen Strom zur Beschleunigung und Verbesserung alter Methoden zu verwenden, so beim Rösten des Flachses, beim Imprägniren des Holzes, bei der Bereitung der Butter, bei der Reinigung ranziger Fette etc., und wenn sich auch nicht in allen Fällen der erwartete Erfolg eingestellt hat, so steht doch nach den bisherigen Erfahrungen die vielseitigste Anwendbarkeit der Elektricität in der organisch-

*) Engl. Patent 1887 No. 1333.

chemischen Technik fest, und damit ist zugleich die Aussicht auf noch manche interessante und werthvolle Erfindung auf diesem Felde eröffnet.

Ueber eine neue Depolarisations-Flüssigkeit (D. R.-P.) und ein zur Anwendung derselben neukonstruiertes galvanisches Element (D. R.-G.-M.).

Von

G. Oppermann in Ostorf b. Schwerin.

Diejenige Substanz, welche unzweifelhaft die stärkste depolarisierende Kraft in galvanischen Elementen hervorbringen oder ausüben kann, ist die Salpetersäure.

Daher ist diese Säure schon seit langer Zeit zum Betriebe galvanischer Elemente in Gebrauch gewesen, und wahrscheinlich würde jetzt von ihr der umfassendste Gebrauch gemacht werden, wenn dieselbe nicht mehrere Eigenschaften besässe, die bei ihrer Anwendung ausserordentlich lästig und störend sind.

Es ist erstens das Umgehen (Eingiessen und Ausgiessen) mit der Säure deshalb sehr unangenehm, weil dieselbe an der Luft schon erstickende Dämpfe ausstösst und weil jeder zufällig verschüttete Tropfen Schaden anrichtet, so dass das Füllen einer Batterie mit Salpetersäure eine sehr unangenehme, und nicht ungefährliche Arbeit ist, die Jeder gerne. wenn irgend möglich, vermeidet.

Zweitens ist es eine äusserst lästige Eigentümlichkeit der Salpetersäure, dass im galvanischen Elemente ein erheblicher Teil ihrer Bestandteile in der Form des gasförmigen Stickoxydes entweicht. Das Stickoxyd aber geht bekanntlich sofort beim Zusammentreffen mit Luft in Untersalpetersäure über. Und die erstickenden, Augen, Nasen, Lungen aufs höchste reizenden und schädigenden, braunen Dämpfe der Untersalpetersäure sind es, die Jedem die Arbeit mit einer Salpetersäure-Batterie sofort gründlich verleiden. Ohne den Besitz eines ausgezeichneten Abzuges, in den man eine solche Batterie hineinstellen kann, ist es absolut unmöglich, damit längere Zeit zu arbeiten, wenn man nicht die Gesundheit oder gar das Leben zum Opfer bringen will.

Jedoch auch ein beträchtlicher, materieller Verlust ist mit dem Fortgang dieser Dämpfe verbunden, denn von je 2 Molekülen Salpetersäure entweicht 1 Molekül Stickoxyd. Von den verfügbaren 3 Atomen Sauerstoff kommen auch nicht alle 3 zur Wirkung, sondern nur 1 Atom Sauerstoff von je 2 Molekülen Salpetersäure kann wirklich zur Depolarisation in Thätigkeit treten.

Ferner werden durch die Säuredämpfe nicht allein die Metallteile der Elemente, sondern Alles, was sich in der Nähe der Batterie befindet, aufs heftigste angegriffen; die besten Elemente sind verhältnismässig nach kurzem Gebrauch zu Grunde gerichtet, d. h. die Zinkcylinder sind zerfressen, die Thonzellen bröckelig, die Klemmen und Kupferstreifen so stark corrodiert, dass sie durch neue ersetzt werden müssen.

Indessen kommt noch ein beträchtlicher Verlust hinzu. Dieser besteht darin, dass man von 45 pCt. Salpetersäurehydrat nur ca 18 pCt. verwerten kann. Sinkt nämlich das spec. Gew. der Säure auf ca. 1,26, so tritt schon eine teilweise Polarisation des Elementes ein, so dass der Strom erheblich abnimmt!

Mit der erschöpften Salpetersäure ist aber kaum noch etwas anzufangen.

Trotz alledem ist doch die Salpetersäure allen anderen Mitteln überlegen, die zu dem gleichen Zweck benutzt werden können, sowohl was die Intensität der Ströme anbelangt, als auch bezüglich der Zeitdauer ihrer Wirksamkeit!

Es ist daher kein Wunder, dass von jeher fast alle namhaften Physiker sich damit beschäftigt haben, die störenden Mängel der Salpetersäure zu beseitigen.

Growe, Bunsen, Hawkins, Schönbein, Ülsmann, d'Arsonval, Poggendorf, Levison, Böttcher, Gibbs, Worlée, Délaurier und noch viele Andere haben sich, z. Teil sehr eifrig, bemüht, die Uebelstände fortzuschaffen. Jedoch Keinem ist es vollständig gelungen! Alle ihre geistreichen Vorschläge sind unbenutzt geblieben und in Vergessenheit geraten; man hat sich mehr und mehr dem Gebrauch der Chromsäure zugewandt, obgleich diese nur 1/7 von derjenigen Sauerstoffmenge disponibel hat. welche die Salpetersäure abgeben kann, und obgleich die Chromsäure mindestens 4mal so teuer ist als Salpetersäure. und endlich nur höchstens während 2 Stunden einen Strom von konstantbleibender Stärke liefern kann.

Zudem erheischt die Anwendung der

Chromsäure einen sehr bedeutenden Zusatz von Schwefelsäure. Dies ist der Grund davon, dass die Zinkelektroden von Chromsäurelösung in unglaublich kurzer Zeit vollständig zerfressen werden. Der sehr bedeutende Zinkverbrauch macht daher die Anwendung der Chromsäure noch weit kostspieliger.

Alle diese Erfahrungen habe ich bei Gelegenheit einer grossen Anzahl elektrochemischer Versuche gemacht, wozu ich relativ sehr starke Ströme, jedesmal sehr lange, gebrauchen musste! Ich habe alle bekannten Elemente, alle Lösungen und alle Säuren, auch eine kleine Hand-Dynamo sowie Akkumulatoren benutzt, würde aber wohl nicht mit meinen Arbeiten fertig geworden sein (ausser wenn ich mich zur Anschaffung einer Maschinenanlage entschlossen hätte), wenn ich mir nicht selbst eine bessere Batterie konstruiert, und mir zum Betriebe derselben eine neue Depolarisations-Flüssigkeit zusammengesetst hätte. — Neu ist die Depolarisations-Flüssigkeit an sich nicht, wie ich gleich vorweg hervorheben will, sondern nur ihre Anwendung als Depolarisations-Flüssigkeit ist neu. Es ist die als Reagens auf Phosphorsäure lange und wohl bekannte Molybdänsalpetersäure, richtiger eine Lösung von molybdänsaurem Ammoniak in Salpetersäure. Natürlich wird diese Lösung, deren Anwendung als Depolarisationsmittel mir patentiert ist, nicht aus reinem Chemikalien hergestellt, sondern fabrikmässig direct aus Molybdänerz unter Umgehung des Ausfällens der Molybdänsäure. Nur die fabrikmässige Darstellung ermöglicht die Anwendung der Lösung zu obigem Zweck; sonst würde dieselbe zu kostspielig sein.

Es ist bekannt genug, dass die Molybdänsalpetersäure den Charakter als freie Säure abgelegt hat; die Flüssigkeit raucht nicht an der Luft, riecht nur wenig nach Salpetersäure, so dass man ohne Belästigung mit derselben ganz gut umgehen kann.

Seltsamer Weise hat die Salpetersäure in dieser Verbindung (oder Mischung?) nichts von ihrer elektromotorischen Kraft eingebüsst, im Gegenteil erweist sich die Molybdän-Salpetersäure noch wirksamer, wahrscheinlich weil auch die Molybdänsäure als Depolarisationsmittel thätig ist. Das Letztere schliesse ich daraus, dass die in den äusseren (Zink-) Zellen der Elemente befindliche erregende Flüssigkeit sehr bald blau gefärbt erscheint: Die Molybdänsäure ist durch Sauerstoffabgabe in blaues Molybdänoxyd übergegangen. Jedes Molekül Molybdänsäure würde 1 Atom Sauerstoff abzugeben haben. Kommt dieser Sauerstoff demjenigen zur Hülfe, welcher durch die Zersetzung der Salpetersäure frei wird, so kann die depolarisierende Kraft der Flüssigkeit sehr wohl eine grössere sein, als die der Salpetersäure allein.

Nun ist es aber, wie erwähnt, nicht anders möglich, als dass bei der Zersetzung der Salpetersäure Stickoxyd frei wird, welches entweicht. Dies lässt sich nicht ändern, wohl aber ist es möglich, an dem Element eine Vorrichtung anzubringen, durch welche das Stickoxyd, bezw. die Untersalpetersäure aufgefangen und unschädlich gemacht wird! Zu diesem Zweck habe ich besondere Porcellandeckel zum Verschluss der Thonzellen konstruiert, durch welche die Kohlenprismen hindurch gesteckt werden (nachdem dieselben oben entsprechend verjüngt wurden). Durch Umresp. Einbiegen der Ränder dieser Deckel ist ein Hohlraum innerhalb des Deckels entstanden, gross genug, um etwa 5 ccm. von einer Flüssigkeit aufzunehmen. Bei Anwendung solcher Deckel sind die Dämpfe gezwungen, in den inneren Raum der Deckel hineinzuziehen; befindet sich nun in dem Hohlraum eine solche Flüssigkeit, welche die Untersalpetersäure zu binden und zu zersetzen vermag, so vermeidet man den Fortgang der Dämpfe und verhindert den Verlust. — Eine solche Flüssigkeit ist z. B. die concentrierte Lösung des Kaliumpermanganats, weil das letztere von der Untersalpetersäure zersetzt wird und dabei Sauerstoff abgiebt, der sich seinerseits mit der Untersalpetersäure zu Salpetersäure und salpetriger Säure vereinigt. Die letzteren bleiben in der Flüssigkeit gelöst im Deckel zurück. Die Chamäleonlösung wird nach und nach völlig entfärbt, und muss ersetzt werden, indem man die entfärbte Lösung in die Thonzelle hineindrängt. Dies geschieht dadurch, dass man mittelst einer Pipette 5 ccm. neue Chamäleonlösung in ein zu diesem Zweck in der oberen Fläche des Deckels angebrachtes Loch langsam einfliessen lässt. Durch diese einfache Vorrichtung ist jede Belästigung durch Dämpfe vollständig vermieden. Die 5 ccm. der Chamäleonlösung genügen, um 3—4 Stunden lang alle Dämpfe der in voller Thätigkeit befindlichen Elemente (von ca. 20 cm. Höhe) aufzufangen und umzusetzen. — Durch besondere Maassregeln (von denen später die Rede sein wird) ist es aber auch

möglich, länger als 3—4 Stunden die Elemente in Thätigkeit zu erhalten, ohne dass Dämpfe den Deckel passiren könnten.

Noch besser als Chamäleonlösung eignet sich zur Zersetzung der Untersalpetersäure-Dämpfe die schweflige Säure. Diese wirkt, indem sie die Untersalpetersäure zu Stickoxydul, resp. Stickstoff, reduziert. Bisher wurde meistens verdünnte Schwefelsäure als erregende Flüssigkeit benutzt. Aus verschiedenen Gründen ziehe ich jedoch für diesen Zweck beim Gebrauch der Molybdänsalpetersäure concentrierte Kochsalz- oder concentrierte Salmiaklösung vor. Namentlich die Kochsalzlösung (35%) ist ganz besonders gut geeignet, weil sie billig ist, einen sehr ruhigen, gleichmässig starken Strom erzeugt, die Zinkcylinder sehr wenig angreift (besonders wenn eine Kleinigkeit eines Quecksilbersalzes hinzugefügt ist), und endlich, weil sie sehr lange brauchbar und wirksam bleibt. — Mitunter ist bei Benntzung der Kochsalzlösung der Strom zuerst nur schwach, weil immer erst eine gewisse Menge der Depolarisations-Flüssigkeit durch den Thoncylinder hindurch gedrungen sein muss, um die Kochsalzlösung activ zu machen. Will man sogleich vom ersten Augenblick an den vollen Strom haben, so muss man die Thoncylinder zuerst füllen, damit dieselben sich vollsaugen, und dann erst die Kochsalzlösung in das Standglas des Elementes eingiessen. Falls dies noch nicht genügen sollte, so kann man der Kochsalzlösung auch ca. 2 pCt. von der Säure zusetzen; es erfolgt dann eine momentane, stärkere Wasserstoffentwicklung und das sofortige Ansteigen des Stromes.

Die Salmiaklösung bedarf eines solchen Zusatzes nicht; sie erweist sich von Anfang an als sehr wirksam, jedoch ist in Folge der stärkeren Einwirkung auch die Entwickelung der Stickoxyddämpfe eine weit stärkere, die immer mehr zunimmt, so dass nach 1—2 Stunden schon die Deckelfüllung nicht mehr genügt, um die Dämpfe völlig zubinden. Daher muss man, um längere Zeit mit Salmiaklösung dämpfefrei arbeiten zu können, für Abkühlung der Salmiaklösung sorgen, was bei meiner Elementkonstruktion sehr leicht möglich ist. Hält man die Salmiaklösung durch Eiskühlung recht kalt, so ist dies die wirksamste Erregungsflüssigkeit, mittelst welcher man Ströme von bedeutender Intensität (20 bis 30 Ampère pro Element, je nach Grösse) und von einer sehr hohen elektromotorischen Kraft (fast 2 Volt), sowie von beliebiger Dauer erzeugen kann. —

Besonders zu dem Zweck, um die Füllung und Entleerung, sowie In- und Ausserbetriebsetzung einzelner Elemente und ganzer Batterien möglichst leicht und bequem zu machen, habe ich die betr. Elementgläser mit je 2, dicht oberhalb des Bodens befindlichen Tuben versehen. In die Tuben werden Gummistöpsel, durch diese Glasröhren gesteckt und alle Elementgläser werden auf diese Weise mit einander verbunden. Ausserdem verbinde ich die beiden am Ende stehenden Gläser je mit einer entsprechend grossen tubulierten Standflasche und zwar mittelst langer Gummischläuche, die mit Schrauben-Quetschhähnen geschlossen werden können. Diese Standflaschen sind zur Aufnahme der erregenden Kochsalz- resp. Salmiaklösung bestimmt, und fülle ich diese Flaschen beide mit der betr. Lösung ganz an.

Da ich bemerkt habe, dass von der erregenden Flüssigkeit eine bedeutend grössere Menge in einem Element vorhanden sein muss, als von der Depolarisations-Flüssigkeit, um möglichst intensive Ströme zu erzielen, so habe ich meine Batteriegläser bedeutend weiter machen lassen, wie sonst üblich. Fasst z. B. die Thonzelle 1/4 Liter, so muss das Batterieglas 1 Liter aufnehmen können.

Um eine Batterie meiner Elemente aufzustellen, verfahre ich folgendermaassen: Ich stelle die Gläser so, dass der eine Tubus nach vorn, der andere nach hinten gerichtet ist, verbinde mittels Glasrohr und Gummischlauch je 2 nach vorn, und je 2 nach hinten gerichtete Tuben abwechselnd, und je eine übrigbleibende Tube eines jeden Endglases mit einer Standflasche. Ich fülle zunächst die Thonzellen der Elemente, setze die Kohlenstäbe, die vorher mit Deckeln und Klemmschrauben versehen sind, hinein, fülle die Deckel mittels einer mit einem Schlauch zum Ansaugen versehenen Pipette mit Permanganatlösung, verbinde die Pole der Elemente und lasse endlich die erregende Flüssigkeit in die Gläser einlaufen, indem ich beide Flaschen etwas höher stelle, als die Batterie. Eine Flasche lasse ich halb-, die andere ganz leerlaufen. Die leere stelle ich tiefer, die halbausgelaufene Flasche dagegen lasse ich hoch stehen. — Nun ist die Batterie gefüllt, die Leitungsdrähte von mindestens 2 mm Metallstärke können angeschraubt werden. — Alsdann

lasse ich die erregende Flüssigkeit während des Betriebes beständig cirkulieren, indem ich mittels der Klemmschrauben der Gummischläuche den Zu- und Abfluss der Lösung so reguliere, dass die Batteriegläser stets gleich weit gefüllt sind. — Will ich die erregende Flüssigkeit kalt erhalten, so setze ich die beiden Standflaschen in Eiskübel. Das Cirkulieren der erregenden Flüssigkeit hat grosse Vorzüge, bestehend in sehr gleichmässiger starker Stromproduktion, gleichmässiger Abnutzung der Lösungen wie der Zinkcylinder, und darin, dass sich zwischen Zink- und Thoncylinder nicht schlammige Ausscheidungen festsetzen können. — Die Abkühlung ist ebenfalls sehr vorteilhaft, denn sie beschränkt die Entwickelung von Dämpfen auf ein Minimum, verhindert eine Erwärmung der Elemente (die mitunter eintritt, und sehr unangenehme Folgen hat) und reguliert die Thätigkeit der Batterie ganz ausgezeichnet. — Bei Befolgung dieser Anordnung kann man tagelang, ohne jede Störung mit meiner Batterie arbeiten, kann Ströme von jeder beliebigen Intensität und von jeder beliebigen Spannung erzeugen die äusserst konstant sind (ich habe selbst mit solchen bis zu 50—60 Ampère, und mit Spannungen bis zu 50 Volts gearbeitet). Am besten eignen sich für bedeutendere Leistungen möglichst grosse Elemente. Ich besitze z. B. solche von 40 cm. Höhe (8 Stück) womit ich Ströme von 25—30 Ampère und 15—16 Volts Spannung erzeuge. Diese grossen Elemente sind bei mässigem Gebrauch etwa 8 Tage völlig konstant; ihre gesammte Thätigkeit mit einer Füllung, hält aber fast 4 Wochen vor.

Bei regelmässigem Betriebe ist übrigens eine Batterie dieses Systems völlig konstant, es ist daher niemals nötig, die Molybdänsalpetersäure ganz auszuschütten, sondern es genügt, die Thonzellen mit frischer Depolarisations-Flüssigkeit nachzufüllen; man braucht eine Batterie also nur dann auseinander zu nehmen, wenn die Elemente gereinigt werden müssen, was selbstredend öfter geschehen muss.

Beim regelmässigen Betriebe lässt man, bei Beendigung der Arbeit, die äussere (erregende) Flüssigkeit aus den Gläsern ablaufen, indem man einfach beide Standflaschen niedriger stellt, als die Batterie. Natürlich ist die Batterie dadurch sogleich ausser Thätigkeit gesetzt; man kann dieselbe dann ruhig sich selbst überlassen.

In der Ruhepause sickert nun aber, trotzdem, dass die Thonzellen am untern Ende (etwa 5 cm.) paraffiniert sind, eine kleine Menge von der Depolarisations-Flüssigkeit durch die Thonzellen hindurch, und sammelt sich am Boden der Gläser. Man muss daher die Zinkcylinder unten 1 bis 2 cm. hoch paraffinieren oder lackieren, damit dieselben nicht von der Säure corrodiert werden, und man muss die durchgesickerte Säure aus den Gläsern entfernen, bevor man die erregende Salzlösung wieder hineinlaufen lässt. Dies lässt sich leicht ausführen, indem man die Glasröhren, welche die Elemente verbinden, ein wenig aufwärts dreht, das Elementglas etwas vornüber neigt und die Säure in einem Gefäss auffängt. — Dies ist eine geringfügige Arbeit, mit der man leicht fertig wird. Dann füllt man die Thonzellen mit neuer Säure auf, versieht auch die Deckel mit neuer Permanganatlösung, oder mit der conzentrierten Lösung eines sauren schwefligsauren Salzes. z. B. Natron, die man einfach in die Deckel hineinlaufen lässt, darauf lässt man auch die Salzlösung wieder aus den Standflaschen in die Elemente einlaufen. — Die Batterie ist dann sofort in voller Thätigkeit, weil die Thonzellen und die Kohlenprismen nicht ausgetrocknet waren.

Wie oft die erregende Salzlösung erneuert werden muss, richtet sich nach der Beanspruchung der Batterie, und ergiebt sich beim Betriebe von selbst. Die erschöpfte Salzlösung muss allerdings weggeschüttet und durch frischbereitete ersetzt werden, doch ist dies nicht sehr oft nötig.

Die kleinen Mengen durchgesickerter Säure können gesammelt und zum Wiedergewinnen der Molybdänsäure benutzt werden, wenn man ein wenig Phosphorsäure dazu giesst, die überstehende klare Flüssigkeit abgiesst, den gelben Niederschlag auswäscht und ihn in Ammoniak auflöst. — Jedoch wird dies kaum lohnend sein, da die Molybdän-Salpetersäure (welche 5 pCt. Molybdänsäure enthält) zu sehr billigem Preise (85 Pfennige pro Kilo) von der chemischen Fabrik des Herrn Dr. Julius Bidtel in Cölln a. d. Elbe geliefert wird.

Elemente mit allem Zubehör (auch einzelne Batteriegläser und einzelne Deckel) sind von der Firma Warmbrunn, Quilitz & Co. in Berlin in verschiedenen Grössen zu beziehen.

Zum Schluss kann ich allen Elektrotechnikern, Analytikern und Galvano-

plastikern diese Batterien und Betriebsflüssigkeiten auf's Wärmste und aus voller Ueberzeugung empfehlen: es giebt keine Batterie, die Gleiches leistet und deren Betrieb ein ebenso bequemer, billiger und ebensowenig lästiger ist.

Ich habe viele Mühe daran gewandt, habe viel Unangenehmes ertragen, um das zu erreichen, was ich nun allen Denen darbieten kann, die das Elend der bisherigen Batterien kennen und daher das Erreichte würdigen können!

Messinstrument für galvanische Zwecke.

Von der Spezialfabrik elektrotechnischer Instrumente und Apparate, Dr. Paul Meyer in Berlin O. 27, wird ein praktisches und handliches Messinstrument in polirtem Messinggehäuse in den Handel gebracht. Dasselbe ist durch sein kompendiöses Format (100 × 60 mm Grundfläche, 100 mm Höhe) und durch Anbringung eines Trageringes speziell für Messungen an verschiedenen Stellen geeignet. —



Zur Verwendung für stationäre Zwecke ist ein Schlitz an der unteren Seite, sowie eine Aufhängeöse an der oberen Seite vorgesehen. Das System des Instrumentes spielt in Steinchen, um eine reibungsfreie, auch bei kleinen Kräften sichere Einstellung zu erreichen.

Die Instrumente werden als Spannungs- und als Strom-Messer in folgenden Aichungen ausgeführt:

Spannungsmesser:

Volt:	3 = ab 0,5 Volt:	1/10	Volt Teilung
	5 = „ 1 „ :	1/10	„ „
	10 = „ 1 „ :	1/4	„ „
	20 = „ 2 „ :	1/1	„ „
	30 = „ 5 „ :	1/1	„ „
	50 „ 10 „ :	1/1	„ „

Strommesser:

Ampère:	1 = ab 0,1 Amp.:	5/100	Ampère-Teilung
	3 = „ 0,5 „	1/10	„ „
	5 = „ 1 „	1/4	„ „
	10 = „ 1 „	1/4	„ „
	20 = „ 2 „	1/1	„ „
	30 = „ 5 „	1/1	„ „

J. H.

Patent-Besprechungen.

Elektrischer Sammler und Verfahren zur Herstellung der Elektroden für denselben. Carl Lütcke in Berlin.

Die vorliegende Erfindung ist auf die Herstellung solcher Elektrodenplatten gerichtet, welche die erstrebten Vortheile in günstigster Weise vereinigen; sie besteht darin, das als wirksame Masse zu verwendende Metall oder die entsprechende Metallverbindung mit einer Lösung von Kautschuk oder kautschukartiger Masse in Gegenwart von Schwefel oder Schwefelverbindungen zu einer bildsamen Masse zu vermengen und daraus die Elektrodenplatten oder -Körper zu bilden.

Die Ausführung kann in verschiedener Weise bewirkt werden, deren eine darin besteht, dass das zur Verwendung kommende Metall (insbesondere Blei) in Verbindung mit Schwefel als Sulfit mit einer Lösung von Kautschuk oder kautschukartiger Masse in Benzin zu einem dicken Brei vermengt und in geeignete Formen, z. B. Platten, von passender Grösse und Dicke gepresst wird. Bei Verwendung als Elektroden wird die Masse in der Weise zersetzt, dass das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas auf das kautschukartige Bindemittel vulkanisirend einwirkt und dadurch den in demselben gelagerten, fein vertheilten Metalltheilen eine grosse Festigkeit gegeben wird.

Nach einer anderen Ausführungsweise wird das zur Anwendung kommende Metalloxyd, Superoxyd oder in schwammigen Zustand versetzte Metall mit in Benzin gelöstem Kautschuk oder ähnlicher Masse unter Zusatz von Schwefel oder einer Schwefelverbindung, wie

Schwefelkohlenstoff, deren Menge derjenigen des angewendeten Bindemittels entspricht, zu einer bildsamen Masse vermengt und letztere ebenfalls zu Platten oder geeigneten Elektrodenkörpern geformt, die man im Luftbade während mehrerer Stunden einer Erwärmung von etwa 150° behufs Vulkanisierung des Kautschuks aussetzt. Die festgewordenen Platten oder Körper werden in der gebräuchlichen Weise angewendet, wobei, wenn die wirksame Masse aus Metalloxyden besteht, die Zusammensetzung für positive und negative Elektroden, wie bei Sammelbatterien anderer Systeme, von vornherein ungleichartig gewählt werden kann.

Elektrischer Sammler, dessen Füllflüssigkeit beim Laden ohne Gasentwicklung zersetzt und beim Entladen wiederum ohne Gasentwicklung rückgebildet wird. Dr. Emenuel Glatzel in Breslau.

Bei elektrischen Sammlern entnimmt man die Stoffe, welche beim Laden an den Elektroden abgeschieden werden, entweder, wenigstens der Hauptsache nach, den Elektroden selbst, oder man scheidet sie aus Salzlösungen ab und benutzt dann indifferente Elektroden.

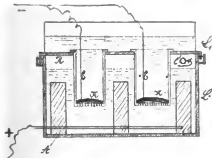


Fig. 1.

Soll letztere Methode verwendbar sein, so müssen die Salzlösungen beim Laden des Sammlers in Stoffe zerlegt werden, die beim Entladen unter Elektrizitätsentwicklung so aufeinander wirken, dass sich aus ihnen wieder das ursprüngliche Salz oder Salzgemisch vollkommen zurückbildet; sie müssen also die Ausführung eines vollkommenen chemischen Kreisprozesses ermöglichen.

Ein elektrischer Sammler, bei welchem als Füllflüssigkeit die Lösung eines der unten bezeichneten Salzgemische benutzt wird, welche die Eigenschaft haben, dass sie sich beim Laden des Sammlers ohne Gasentwicklung zersetzen und beim Entladen desselben wiederum ohne Gasentwicklung in das ursprüngliche Salzgemisch zurückverwandeln, welche also die Ausführung eines vollkommenen chemischen Kreisprozesses ermöglichen:

1. ein Gemisch von schwefelsaurem oder salpetersaurem oder essigsaurem Kupfer mit schwefelsaurem oder salpetersaurem oder essigsaurem Mangan;
2. ein Gemisch von schwefelsaurem oder salpetersaurem oder essigsaurem Cadmium mit schwefelsaurem oder salpetersaurem oder essigsaurem Mangan;
3. ein Gemisch von Cadmiumchlorid mit Manganchlorür.

Referate.

Elektrolyseur Kellner. (Lum. él. 1894. Bd. 52. 130.)

Dieser Apparat (s. Fig. 1 u. 2) besteht aus einem Kasten L, der vermittelst eines Deckels L^1 durch hydraulischen Verschluss geschlossen ist. Der Deckel ist durchbrochen von Löchern, welche dazu bestimmt sind, Gefässe R aus glasiertem Thon mit porösem Boden aufzunehmen; letzterer ist mit einer dünnen Schicht von Quecksilber K bedeckt, welches die Kathode bildet und unter Wasser sich befindet

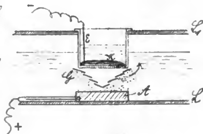


Fig. 2.

Das Quecksilber ist so vor dem direkten Kontakt mit dem Elektrolyten geschützt. In Fig. 1 sind die Kathoden zwischen den Anoden A aus Retortenkohle etc., während in Fig. 2 die Anoden unter den Kathoden angeordnet sind, in welchem Falle Glasplatten G die sich entwickelnden Gase z. B. das Chlor abhalten, an den Boden der Kathode zu gelangen.

Reinigung von Zuckersäften durch Elektrolyse. Dr. W. Bersh. (Lum. él. 1894. Bd. 52. 124.)

In der Zuckerfabrik zu Hoym (Deutschland) wird zur Reinigung von Zuckersäften der elektrolytische Prozess von Schollmeyer, Behne und Dammeyer ausgeführt. Der aus den Diffuseuren bei einer Temperatur von 40-45° gewonnene

Saft wird auf 65° erwärmt und in den aus einem eisernen viereckigen Kessel, der durch eine Scheidewand in 2 Teile geteilt ist, bestehenden Elektrolyseur geleitet. Jeder Teil mit einem Inhalt von 1500 Liter und einer Höhe von 0,5 m enthält 7 Elektroden von Zinkblech mit einer Oberfläche von 6 qm. Die beiden Teile werden abwechselnd mit dem Saft gefüllt, der dann während 10 Minuten mit einem Strom von 50-60 Amp. (Stromdichte 7-14 Amp. pro qm) behandelt wird. Dadurch bildet sich am negativen Pol ein gelatinöser grünlichgrauer Niederschlag; die Verfasser glauben, dass das Zink mit den Alkalien eine Verbindung eingeht, welche die die Krystallisation verhindernden organischen Substanzen bindet.

Durch Stärkerwerden dieses Niederschlages vermehrt sich der Widerstand immer mehr, deshalb wird alle acht Tage der Strom zur Reinigung umgekehrt, wodurch die entwickelten Gase die Lage abheben.

Nach dieser Behandlung wird der filtrierte Saft sehr klar und giebt mit 1% Kalk (bezogen auf die Rüben) eine bessere Ausbeute als mit 3-4% ohne vorherige Elektrolysierung. Die in schlechten Rübenjahren beim Versieden eintretende Schaumbildung tritt hier nicht auf, beim Blankkochen wird der Zucker nur wenig zersetzt. Die gekochte Masse giebt im Mittel 69% vom ersten Produkt, welches 98% am Polarimeter zeigt und 0.48% Asche enthält.

Die Kosten der Einrichtung beschränken sich auf zwei oder drei Tröge aus Eisenblech, der Verbrauch von Zink ist zu vernachlässigen. In Hoym haben sich die Kosten nach 8 Tagen durch die erhaltenen Resultate bezahlt gemacht. Bei etwa 60 Amp und 6 Volt benötigt man 360 V.A. oder 1/2 Pferdekraft; im Falle elektrische Beleuchtung eingerichtet ist, kann man die Maschine zur Stromlieferung für die Reinigung ausnützen.

Die chemische Industrie und die Elektrizität. (Lum. él. 1894. Bd. 52. 213.)

Die zur Darstellung chemischer Produkte angewandte und neuerdings immer mehr in den Vordergrund tretende Elektrochemie war auf der Weltausstellung in Chicago nur durch die Fabrik in Griesheim bei Frankfurt a./M. repräsentiert, welche reines Kali und Chlorkalk ausstellte, die sie schon seit mehreren Jahren bei der Elektrolyse von Chlorkalium gewinnt.

Die hierzu verwandten Apparate sind meistens unveröffentlicht, vor allem aber besteht das Geheimnis der Fabrikation in den Diaphragmen, welche die Kathoden- und Anodenabteilung abtrennen und zu gleicher Zeit gestatten, die Elektrolyse ohne nennenswerthe Erhöhung des Widerstands und damit der Spannung durchzuführen. Die Frage der unangreifbaren Elektroden und die der Polarisation scheint in den Elektrolyseuren von Griesheim gelöst zu sein, da die Fabrikation eine fortlaufende geworden ist. Die gewöhnlich angewandten Elektroden bestehen aus Platin, Retortenkohle (passend armiert um ihren Zerfall zu verhindern), Bleisuperoxyd, Schwefeleisen, Phosphiden und Siliziden. Die Polarisation wird bekämpft durch chemische Depolarisationsmittel und durch mechanische Mittel. Bewegliche Quecksilberkathoden wurden vorgeschlagen von Greenwood, Kellner, Hermite, Atkins & Applegarth, Gastner etc.

Die Anwendung von Quecksilberkathoden gestattet nach Hermite und Dubosc die Elektrolyse von Chlorkaliumlösungen ohne Diaphragma vorzunehmen, das gebildete Amalgam liefert mit wenig heissem Wasser Aetzkali und Quecksilber, das wieder in den Kreislauf des Prozesses eingeführt wird.

Die Vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall heuten die Patente von Spilker, Loewe & Knofler (D. R.-P. 47 592, 49 627, 64 671, 55 172) aus.

Hierbei kommen poröse Scheidewände zur Verwendung, um die Vermischung der Kathoden- und Anodenflüssigkeit zu verhindern, wodurch unerwünschte chemische Reaktionen eintreten würden. Von den für gewöhnlich angewandten Scheidewänden werden solche aus Pergamentpapier oder animalischen Membranen rasch zerstört, während Diaphragmen aus Asbest nicht genügend dicht sind. Es wird deshalb das auch hier verwendete Pergamentpapier, um seine rasche Zersetzung zu verhindern, durch den Prozess selbst mit einem schützenden Ueberzug versehen, indem man der Anodenflüssigkeit eine gewisse Menge, etwa 2%, Chlorcalcium oder Chlormagnesium zusetzt, wodurch in Berührung mit dem alkalischen Kathodenbad ein festhaftender Ueberzug von basischen Chloriden auf dem Pergamentpapier entsteht. Durch die Elektrolyse verstärkt sich dieser Ueberzug; beträgt er 7-8 mm, so reguliert man die Zusammensetzung der Laugen so, dass die Dicke desselben konstant bleibt.

In Snodland (England) wird das Verfahren von Richardson und Holland ausgeführt, nach welchem die Wasserstoffpolarisation durch Kupferoxyd aufgehoben wird. In der Woche werden damit 52 Tonnen caustischer Soda und 128 Tonnen Chlorkalk gewonnen, und an jeder Tonne etwa 100 M. Gewinn erzielt.

Die Methoden, Soda durch Elektrolyse von Kochsalz zu gewinnen, sind sehr zahlreich, doch muss, um eine unnütze Elektrolyse des entstehenden Natriumhydroxyds hintanzuhalten, dasselbe nach Massgabe seiner Bildung entfernt werden. Dies bewirken Marx, Kellner und andere durch Einleiten von Kohlensäure, wodurch das Natronhydrat in das wenig lösliche Bicarbonat übergeführt wird, welches sich ausscheidet.

Allerdings wird noch viel Soda und Chlorkalk auf rein chemischem Wege erzeugt, doch prophezeien bedeutende Autoritäten, z.B. Lunge die Verdrängung von chemischen und thermochemischen Methoden durch elektrische Verfahrungsweisen.

Lunge sagt im Jahresbericht der chemischen Industrie darüber folgendes: „Der Leblanc-Prozess ist nur durch die gleichzeitige Gewinnung des Chlors noch ökonomisch, doch wird jeden Tag die Ueberzeugung mehr und mehr befestigt, dass diese Chlorgewinnung am besten auf elektrolytischem Wege erfolgt. Für das chlorsaure Kalium ist die Sache bereits zu Gunsten des Verfahrens von Gall und Graf Montlaur entschieden aber bezüglich des Chlorkalks liegen noch eine grosse Reihe von Methoden miteinander in Streit und die Schwierigkeit der Wahl lässt die Frage nicht zur Entscheidung kommen, besonders wegen der darauf zu verwendenden Kapitalien.“

Die Fabrikation von chlorsaurem Kali wird in der Schweiz zu Vallorbes, in Frankreich in St. Jean-de-Maurice (Savoyen) ausgeführt, und

ebenso in Schweden in Mansbo zur Fabrikation von Zündhölzern. In Deutschland wird elektrolytisches Chlor fabriziert und in verflüssigtem Zustand in den Handel gebracht.

Auch andere Verfahren, wie die Herstellung von Bleiweiss, die Bleichung von Papierstoff, die Herstellung von Ozon etc. haben schon gute Fortschritte gemacht. Ferner werden durch elektrolytische Oxydation Persulfat, chromsaure und übermangansaure Salze hergestellt, auch die Gewinnung von Schwefelnatrium und Schwefelkalium durch Reduktionsprozesse hat man vorgeschlagen. Ebenso hat man in Deutschland in der Zuckerindustrie erfolgreiche Versuche zur Klärung und Reinigung von Zuckersäften gemacht.

Der mechanische Transport der Zersetzungsprodukte hat auch zur Anwendung der Elektrolyse beim Präservieren des Holzes und beim Rösten des Flachses geführt.

Sauerstoff und Wasserstoff werden in den Apparaten des französischen Hauptmanns Renard praktisch gewonnen, ebenso werden Brom und Jod durch Elektrolyse dargestellt werden können. Der elektrische Ofen hat ferner in der Metallurgie zur Darstellung seltener Metalle in grossen Mengen, dann zur Erzeugung von Carborundum etc. gedient, überhaupt erweist sich die elektrische Hitzung in vielen Fällen als besonders vorteilhaft. So z. B. zur Gewinnung von Phosphor.

Aus alledem folgt, ein wie grosses Feld der Anwendung der Elektrizität in der Industrie noch offen steht, nachdem so manche Erfolge schon erzielt und auch noch viele andere erhofft werden können. M. Kr.

Electrische Acidimetrie. R. u. A. Collette. (Lum. el. 1894. Bd. 52. 229.)

Die Veränderung des elektrischen Widerstandes einer sauren Flüssigkeit kann als Maass für ihren Säuregehalt dienen. Bei gewissen kleinen Säuregraden z. B. in der Brennerei, wo man den Säuregehalt der Gährflüssigkeit vor und während der Gährung wissen soll, ist es viel einfacher, sich einer solchen elektrischen Methode zu bedienen als der titrimetrischen.

Bei der elektrischen Titration verwendet man ein galvanisches Element, das mit einem Galvanometer in Verbindung steht. Es besteht einfach aus 2 rechtwinkligen Platten Zink und Kupfer, welche unten ausgeschweift und durch isolierende Zwischenstücke in paralleler Lage von einander gehalten werden (s. Fig. 3).

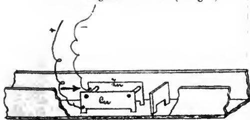


Fig. 3.

In eine angesäuerte Lösung gebracht, wird die Vorrichtung als Element dienen, das je nach dem Widerstand der Flüssigkeit einen grösseren oder geringeren Strom in's Galvanometer schickt. Da bei grossem Säuregehalt der Widerstand sehr gering wäre und das Galvanometer keinen weiteren Ausschlag mehr geben würde, so dient der Apparat nur für geringe Säuregrade, z. B. 2–3 %, wie sie bei Rübensäften vorkommen. Das Instrument wird mit einer Teilung versehen, welche den Säuregehalt direkt abzulesen gestattet. Das Element bringt man am besten in den Zufluss zu den Gährbottichen, wobei durch die ständige Bewegung der Flüssigkeit eine Polarisation der Elektroden nicht zu fürchten ist. Um ein fortwährendes Eingetauchtsein zu erzielen, ist hinter dem Element eine Barriere angebracht, welche den Flüssigkeitsstrom staut.

Wenn nötig, kann die Nadel des Galvanometers bei einem bestimmten Maximum oder Minimum ein Alarmzeichen auslösen, oder sie kann die Säuregehalte fortlaufend registrieren.

Electrolyseur Lyte. (Lum. él. 1894. Bd. 52. 232.)

Bei dem elektrolytischen Verfahren von Lyte wird auf die Gewinnung von Bleichlorid hingearbeitet, welches in geschmolzenem Zustande durch den elektrischen Strom leicht zersetzt wird.

Dies geschieht im Apparat Fig. 4. Die Kathode besteht aus geschmolzenem Blei *L*,

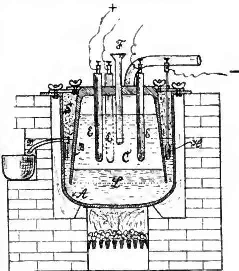


Fig. 4.

welches durch Ofenfeuerung im Schmelzen erhalten wird und sich in einem Kessel *A* aus Gusseisen befindet. Letzterer ist verzinnt, wenn er zur Stromleitung dient, anderenfalls wird diese durch einen Stab *H* aus verzinntem Eisen bewerkstelligt.

Ueber dem Blei befindet sich unter einer Glocke *B* aus Graphit das geschmolzene Chlorblei, in welches die Anoden *E* tauchen, während durch *F* neues Bleichlorid zugebracht werden kann. Das entwickelte Chlor entweicht durch ein Rohr, das gebildete Blei fliesst durch

D ab. Der über dem Blei im Kessel *A* befindliche Raum ist durch Kohlenstaub *S* angefüllt, um Oxydation des Bleis zu verhindern.

Die Anoden *E* (s. Fig. 5) bestehen aus ausgebohrten Retortenkohlen, gefüllt mit geschmolzenem Blei E^1, in welches ein verzinnter

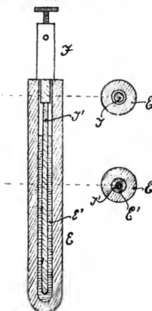


Fig. 5.

Eisen- oder Kupferstab J^1 taucht, der mit einer Klemme *J* verbunden ist, welche so in die Kohle passt, dass noch ein genügender Spielraum bleibt, um eine Gefahr des Brechens wegen der Ausdehnung in der Wärme zu vermeiden. — (Da Graphit ein Leiter der Elektrizität, müssten die Elektroden *E* gut von der Glocke *B* isoliert sein. — Bem. d. Ref.). —S—

Ueber einige chemische, durch Electrolyse erhaltene Produkte. Chloral, Aristol etc. (Lum. él. 1894. Bd. 52. 226.)

Schon lange wird Jodoform in der chemischen Fabrik von Schering auf elektrischem Wege dargestellt. Denselben Weg schlägt man auch für die Darstellung von Chloral und Chloroform ein. Bei der elektrolytischen Gewinnung von Chloral bildet der Elektrolyseur einen Destillierkessel, welcher ein Diaphragma besitzt und mit einer heissen conc. Lösung von Chlorkalium gefüllt ist. Die negative Elektrode enthält eine Kupferelektrode, die positive eine bewegliche Kohlenelektrode, welche zum Rühren dient.

Zu dieser Abtheilung giebt man nach und nach Alkohol und arbeitet bei einer Temperatur von 100°. Das entwickelte Chlor reagiert auf den Alkohol, nebenbei entsteht Salzsäure, die man in das negative Fach leitet, wo sie Kalihydrat neutralisiert. Nach beendigter Chlorierung destilliert man ab, das Destillationsprodukt wird mit Salz gesättigt, wodurch sich Chloral als ein Oel ausscheidet, das über conc. Schwefelsäure rektifiziert wird. 1 Pferdekraftstunde liefert 50 g Chloral. Auch aus Glucose, Stärke und Zucker kann auf diese Weise Chloral gewonnen werden.

Ebenso werden jodierte Phenole, wie sie die Medizin verwendet, auf elektrischem Wege dargestellt. So hauptsächlich das Aristol (Jodthymol). Die zu jodierenden Phenole werden allgemein in der nötigen Menge Soda und Wasser aufgelöst, dann giebt man Jodalkali hinzu und unterwirft der Elektrolyse. Für Jodthymol verwendet man z. B. 3 kg Thymol, 0,8 kg Soda, 7 kg Jodkalium und 200 l Wasser. Man elektrolysiert und nimmt dann das sich im positiven Raum absetzende Jodthymol heraus und trocknet es. Derselbe Prozess hat gute Erfolge gegeben bei den jodierten Derivaten des β Naphtols, des Resorcins, der Salicylsäure, des Carvacrols und anderer Phenole. —S—

Accumulator Süssmann. (Lum. él. 1894. Bd. 52. 235.)

Die aktive Masse *c* (s. Fig. 6) ist auf die beiden Seiten der Bleilamelle *b* gepresst, welche in einem starren Rahmen befestigt und mit

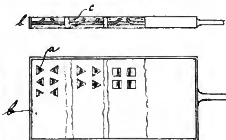


Fig. 6.

Zähnen *a* versehen ist. Die Paste besteht aus einem Gemisch von Blei oder Bleioxyd in Pulverform mit einer Lösung von Kautschuk in Schwefelkohlenstoff und 5—15 % porösem Bimsstein. —S—

Das Element von Hayden mit poröser Kohlenzelle. (Electr. World N. Y. 1894. 721.)

Von der Firma Hayden-Booker in St. Louis wird ein Zinkkohlenelement hergestellt, welches in wichtigeren Punkten von ähnlichen Elementen abweicht. Die mit dem aus Braunstein bestehenden Depolarisator gefüllte Zelle (s. Fig. 7) ist aus poröser Kohle gefertigt, deren Wandstärke nur $^1/_4$ Zoll = $6^1/_2$ mm beträgt, welche nach oben hin stärker wird und dort eine Schraubenmutter bildet. In diese wird eine Kohlenschraube aus sehr kleinkörniger Kohle eingedreht, welche mit Paraffin etc. dicht gemacht ist, sodass sie keine Flüssigkeit aufsaugen kann. In dieser Kohlenkappe ist ein Metallstück mit Schraube zur Stromableitung eingelassen. Das Ganze ist befestigt an einem dichtschliessenden Deckel, der noch eine Oeffnung für das Zink besitzt, das fest einge-

schraubt oder auch lose sein kann; in letzterem Falle hat man natürlich für isolierende Gummiringe zu sorgen. Die Flüssigkeit, von der nichts gesagt ist, die aber wahrscheinlich

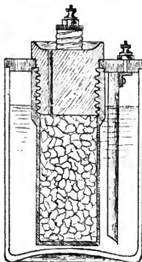


Fig. 7.

eine Salmiaklösung ist, reicht bis unterhalb der Kohlenschraube. Diese Einrichtung ermöglicht es, den Depolarisator, sobald er erschöpft ist, wieder zu erneuern; die poröse Zelle und der Deckel aber sind unzerstörbar. L.

Verbessertes Diaphragma für elektrolytische Apparate. Von **Charl. Nelson Waite.** (Der Elektrotechniker 1894. Bd. 13 p. 18).

Diese Erfindung betrifft ein verbessertes Diaphragma für die Zwecke der Elektrolysierung von Alkalisalzen. Es besteht aus einer Unterlage von Asbest als säurebeständigem faserigem Materiale, welches in seinen Poren mit Chromgelatine ausgefüllt ist. Die Verwendung von Chromgelatine allein ist nicht angängig, weil sie nicht zähe genug ist, ebensowenig in Combination mit vegetabilischen Fasern, weil diese durch Chlor rasch zerstört werden.

Die Herstellung des Diaphragmas geschieht nach Waite in folgender Weise. Leim oder Hausenblase wird in möglichst wenig Wasser aufgelöst und der Lösung 15—20 % des Gewichts der enthaltenen Leimsubstanz an doppeltchromsaurem Kali zugesetzt, welches auch in der geringst möglichen Menge Wasser aufgelöst ist. In diese Masse rührt man Asbestfasern ein und formt daraus Blätter oder sehr dünne Platten, oder aber es wird die Lösung auf gewöhnliches Asbestpapier resp. Asbestcarton aufgetragen. Nach dem Trocknen setzt man die Blätter dem Sonnenlichte aus, oder zieht sie durch ein Bad von unterschwefligsaurem Natron, wodurch die Leimsubstanz unlöslich gemacht wird. Auf diese Weise wird ein sehr dauerhaftes Diaphragma erzeugt, welches die Diffusion der Flüssigkeiten verhindert und gleichzeitig dem Durchgange des elektrischen Stromes nur einen geringen Widerstand entgegensetzt.

Diaphragma von Hargreaves u. Bird. (Lum él 1894 Bd. 52. 229.)

Dieses Diaphragma besteht aus einer Asbestschicht, die mit einem Kalksilikat gedichtet ist. Es wird bereitet durch Auftragen und Trocknen einer Mischung von Asbest und Kalk auf ein Metallgewebe, worauf man das Ganze in eine Lösung von Natronwasserglas taucht, welches den Kalk in Silikat überführt.

Verfahren zur Darstellung von Barium- und Strontiumoxyd auf elektrischem Wege. Henry Taquet, Paris. Zeitschrift für Elektrotechnik 1894. 229.

Es werden durch dieses Verfahren Barium- und Strontiumoxyd auf elektrolytischem Wege billig aus den Sulfaten oder Karbonaten erhalten. Dieselben werden in Chloride übergeführt, durch Elektrolyse zerlegt und die so gewonnenen Oxyde zur Darstellung von Aetzkali, zur Entzuckerung der Melasse und des Syrups etc verwendet.

Zur Ueberführung von Bariumsulfat in Bariumchlorid wird ersteres zu Schwefelbarium reduziert und mit Eisenchloridlösung in lösliches Bariumchlorid und in unlösliches Schwefeleisen verwandelt. Das Bariumchlorid wird elektrolysiert, der zweite Körper wird geröstet, um Schwefeldioxyd zu liefern, das in Bleikammern zur Erzeugung von Schwefelsäure geleitet wird, oder es wird daraus Eisensulfat hergestellt, welches einem andern Zweck zugeführt werden kann.

Bei Verwendung von kohlensaurem Barium ist die Reaktion noch einfacher. Dasselbe setzt sich mit Eisenchlorid leicht um unter Entwicklung von Kohlensäure, wobei lösliches Bariumchlorid und unlösliches Eisenhydroxyd entsteht.

Das Verfahren der Elektrolyse ist folgendes: Die mehr oder minder concentrierte Lösung des Erdalkalichlorids wird in ein elektrolytisches Bad gebracht, dessen Anoden- und Kathodenabteilung durch poröse Scheidewände getrennt sind. Der negative Pol wird durch ein Metall z. B. Kupfer gebildet, die Anode ist einfach eine Eisenschiene oder ein mit Gusseisenabfällen angefüllter eiserner Korb. Das Erdalkali geht durch Einwirkung des Stromes an die Kathode und bildet unter Wasserstoffentwicklung das betreffende Oxydhydrat, das Chlor geht an die Anode und löst dort Eisen zu Eisenchlorür, das zur Ueberführung weitern Karbonats oder Sulfates in Chlorid dient. Bei Anwendung concentrierter Lösungen krystallieren Barium- und Strontiumoxydhydrat am Boden der negativen Zelle aus.

Der ersichtliche Vorteil dieser Methode besteht darin, dass nicht nur eine Verbindung entsteht, welche die Regenerierung der verwendeten Chlorverbindung gestattet, sondern dass auch die Polarisation fast gänzlich vermieden und nur eine geringe Spannung nötig wird.

Das vorliegende Verfahren gestattet 1,5—2 kg. wasserfreien Baryt pro Pferdekraftstunde zu erzeugen, welche Menge bei der praktischen Ausführung wohl noch überschritten werden

kann. Es ermöglicht aber auch dadurch die Darstellung fast chemisch reinen Aetzkalis und zwar auf sehr billigem Wege, ebenso wie es die Aufgabe der vollständigen Gewinnung des Zuckers aus den Melassenrückständen löst.

Bem. d. Ref. Die Ueberführung des Bariumkarbonats in Bariumchlorid mit Hilfe des bei der Elektrolyse in der Anodenabteilung gewonnenen Eisenchlorürs dürfte nur schwierig gehen und vollständig nur durch gleichzeitiges Einleiten von Luft zu erzielen sein, da die Eisenoxydulsalze abgesehen von Eisenvitriol sehr träge mit Bariumkarbonat reagieren.

—S.—

Ueberziehen der Metalle mit Platin. (Elektrotechn. Anzeiger 1894. 493.)

Metalle werden nur selten auf galvanischem Wege mit Platin überzogen, obgleich sie dadurch äusseren Einflüssen, besonders chemischer Natur, besser Widerstand leisten können. Dies rührt wohl davon her, dass die Operation nicht so leicht auszuführen ist, wie die Versilberung oder Vergoldung, ziemlich teuer zu stehen kommt und auch nicht immer zu guten Ueberzügen führt.

Die jetzt als beste geltende Vorschrift rührt von Böttcher her, welcher empfiehlt, Platinsalmiak in citronsaurem Natron aufzulösen. Dadurch entsteht eine ziemlich platinreiche, orangegefärbte Flüssigkeit, aus welcher durch einen starken Strom ein fester homogener und glänzender Platinniederschlag erhalten wird.

Nach Dr. Langbein sind die günstigsten Verhältnisse folgende: 500 gr. Citronensäure werden in 2 Litern Wasser gelöst und mit Natronhydrat neutralisiert. In die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit bringt man unter Umrühren den aus 75 g trockenem Platinchlorid frisch gefällten Platinsalmiak und erhitzt weiter bis zur vollständigen Lösung desselben. Nach dem Erkalten verdünnt man auf 5 Liter und giebt, um das Bad leistungsfähiger zu machen, 20—25 g Salmiak hinzu, jedoch nicht mehr, weil sich sonst das Platin mit dunkler Farbe ausscheiden würde.

Platinchlorid und Platinsalmiak stellt man sich leicht selbst her. Es wird Platin in konzentriertem Königswasser auf dem Wasserbad gelöst, zur Trockne eingedampft, bis keine Säuredämpfe mehr entweichen, dann das gebildete Platinchlorid in wenig destilliertem Wasser gelöst und abfiltriert. Durch genügenden Zusatz von konzentrierter Salmiaklösung wird Platinsalmiak ausgefällt, den man auf ein Filter bringt und gut mit Wasser auswäscht.

Von weiteren Vorschriften für Platinbäder sind folgende angeführt: 1) Platinchlorid hergestellt aus 10 g. Platin, wird in ½ l Wasser gelöst und mit einer Lösung von 100 g. phosphorsaurem Ammonium in ½ l Wasser versetzt. Den Niederschlag löst man durch Zusatz einer Lösung von 500 g. phosphorsaurem Natron in 1 l Wasser auf und kocht die Flüssigkeit unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist, welchen Umstand man an der eintretenden alkalischen Reaktion und an dem Farbenübergang der Flüssigkeit von gelb in farblos erkennt. 2) Es wird 1 Tl in Platinchlorid übergeführtes Metall mit Aetzkalilösung ausgefällt, der entstandene gelbe Niederschlag in 2 Tl. Oxalsäure unter Erwärmen aufgelöst, 3 Tl. Aetzkali zugefügt und das Ganze mit Wasser verdünnt, so dass auf 10 g. Platin 2—3 l Wasser kommen.

Das Aufbringen der Platinüberzüge soll mit starkem Strom bei 70—80° C. erfolgen, und zwar bei Kupfer und kupferhaltigen Legierungen direkt, bei Eisen, Stahl und Zinn etc. erst nach vorgängiger starker Verkupferung. Die Bäder müssen beständig durch Zusatz einer konzentrierten Platinchloridlösung aufgefrischt werden, als Anoden sollen grosse Bleche aus Platin dienen, die man eventuell auch durch Kohleelektroden ersetzen kann. Man lässt den Strom etwa 10—15 Minuten wirken, nimmt dann aus dem Bade, kratzt mit der Stahlkratzbürste und trocknet in Sägespähnen, oder wiederholt die Operation nochmals, wenn man einen stärkeren Niederschlag haben will. Selbstverständlich muss hier, wie bei allen galvanostegischen Arbeiten die Ware vollkommen fettfrei sein.

Platinüberzüge kann man ferner erhalten durch Ansieden oder durch Plattieren; hier sei nur das erstere noch angeführt. Als Lösungen zum Ansieden kann man folgende verwenden: 10 g. Platinsalmiak, 100 g. Chlorammonium und 5 l Wasser oder 10 g. Platinchlorid, 100 g. Kochsalz und 5 l Wasser. Die gut gereinigten Gegenstände von Kupfer und Messing mit oder ohne Kontakt mit Zinkstäben werden in das auf 70—80° erwärmte Bad gebracht, im ersten Fall sofort wieder herausgenommen, abgespült und getrocknet, im zweiten Fall kann die Ware längere Zeit im Bade bleiben. Auch die andern Bäder können zum Ansieden dienen, wenn sie geeignet behandelt werden.

Ueber reines Wasser. F. Kohlrausch und Ad. Heydweiller. Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch. 1894 No. 16, S. 295.

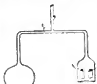
Die frühere Arbeit über die Leitungsfähigkeit reinen Wassers hatte zu dem Werte 0,25. 10^{-10} bei 18° geführt. Das damals dargestellte Wasser hatte sich durch Aufnahme von Verunreinigungen aus den Glaswänden oder von den Elektroden rasch verändert. Nunmehr aber waren die früher gebrauchten Destilliervorrichtungen zehn Jahre mit Wasser gefüllt gewesen und dadurch so ausgelaugt, dass Wasser in ihnen in der zu einer Untersuchung nötigen halben Stunde sein Leitungsvermögen nicht merklich änderte.

Dem jetzt erhaltenen Wasser kam zu:

bei	0°	18°	25°	34°	50°
ein Leitvermögen	0,014	0,040	0,058	0,089	0,176.10^{-10}

Dieses Wasser ist das reinste, welches jemals existiert hat, sei es künstlich bereitetes oder in der Natur vorhanden gewesenes. Die blosse Berührung mit der Luft steigerte die Leitfähigkeit dieses Wassers in kurzer Zeit um das Zehnfache.

Die Versuche wurden in dem Gefässe von nebenstehender Form ausgeführt. Das zur Füllung dienende Wasser bereitete man durch Ausfrieren aus einem bereits gut destillierten unter Vermehrung der in der früheren Arbeit angewendeten Vorsichtsmassregeln.



Ueberraschend gross erwies sich der Einfluss der atmosphärischen Luft auf das Leitvermögen des Wassers. Durch Behandeln mit der Quecksilberluftpumpe fand eine Reduction von 10^{-10} auf $0,2 . 10^{-10}$ statt. Umgekehrt stieg an der Luft das Leitvermögen eines Destillats von $0,11 . 10^{-10}$ binnen 4 Min. auf 0,14, in 10 Min. auf 0,20, in 2 Stunden auf $0,58 . 10^{-10}$. Das Leitvermögen, welches Wasser in Berührung mit Luft mindestens annimmt, scheint $0,60 . 10^{-10}$ zu sein.

Bei länger andauerndem Stromschluss zeigt sich die regelmässig wiederkehrende auffallende Erscheinung einer fortschreitenden Abnahme des Widerstandes. Dieselbe betrug bis über 100 Procent. Da die Bestimmungen mit Wechselströmen ausgeführt wurden, so musste die Erscheinung in einer wirklichen Aenderung des Leitvermögens ihren Grund haben. Die Ursache hierfür suchten die Verfasser zuerst in einer durch den Strom primär bewirkten Constitutionsänderung des Wassers. Nach ihrer späteren Annahme handelt es sich um einen von den Elektroden ausgehenden Vorgang. Wahrscheinlich werden elektrolytische Zersetzungsprodukte durch den Strom in die Flüssigkeit getrieben, aus welcher sie sehr langsam wieder verschwinden.

Der Temperatur-Coefficient ist um so grösser je besser das Wasser ist. Ausnahmslos nimmt ferner das Leitvermögen mit der Temperatur beschleunigt zu. Weder der Durchgang durch 4° noch eine Ueberkältung des Wassers unter 0° lieferte eine Unregelmässigkeit des Ganges.

Das beste erzielte Wasser hatte die Leitfähigkeit $K = 0,0404 . 10^{-10}$ bei 18°. Der Schluss der Arbeit behandelt Temperatur und Leitfähigkeit des Wassers nach der Dissociationstheorie. Das Ergebnis eines Vergleichs der nach dieser Theorie berechneten und der von den Verfassern gefundenen Zahlen für die Leitfähigkeit des Wassers zwischen −2° und 50° fällt so übereinstimmend aus, dass in ihm „vielleicht die schlagendste Bestätigung der von Arrhenius ausgebildeten Anschauungen über elektrolytisches Leitvermögen in Verbindung mit der van't Hoff'schen Theorie der Lösungen" gesehen wird. ac.

Studien zur Voltaschen Kette. H. M. Goodwin. (Ztschrft. f. physikal. Chemie XIII. 1894. S. 577.)

Der Zweck der Untersuchung ist die Fortführung der von Helmholtz in Angriff genommenen Aufgabe, die elektromotorische Kraft galvanischer Elemente aus anderweitigen Grössen zu berechnen. Die Betrachtung stützt sich auf Ergebnisse der Dissociationstheorie, insbesondere auf die von Nernst gegebene Auffassung der Auflösung fester Körper. Sie kann im Gegensatz zu der früheren thermodynamischen Betrachtungsweise als die osmotische Theorie der Voltaschen Kette bezeichnet werden.

Von den vier Berührungsstellen heterogener Bestandteile im Element, aus deren Potentialunterschieden sich die elektromotorische Kraft des Elements zusammensetzt, wird gezeigt, dass es im Wesentlichen auf den Wert an der Berührungsstelle Metall-Flüssigkeit ankommt. An dieser Stelle ist der Hauptsitz der elektromotorischen Kraft eines Elements zu suchen. Von der Lösungstension eines festen Körpers gegenüber einer Flüssigkeit hängt der Wert des Potentialunterschiedes an ihrer Berührungsstelle ab. Der beim Eintauchen eines Metalls in eine Lösung für das Gleichgewicht nötige Druck ist die Summe (oder Differenz) aus einem osmotischen Druck und einer elektrostatischen Anziehung. Letztere resultiert aus der Wirkung der in Lösung gegangenen Metall-Ionen auf die Elektrode. Ist p der partielle osmotische Druck der Jonen, so ist also der „elektrolytische Lösungsdruck" $P = p + f(s)$ wo s die Anzahl Ionen bedeutet, welche in Lösung gehen, um das Gleichgewicht herzustellen. Für Zink ist $p < P$, für Kupfer oder Quecksilber $p > P$. Die in Lösung gehenden Zinkionen lassen die Zinkelektrode negativ geladen zurück, während die aus der Lösung höheren Druckes sich abscheidenden Kupfer- oder Quecksilber-Ionen der Elektrode positive Ladung zuführen. Dort ist $P = p + f(s)$, hier $P = p - f(s)$.

Die experimentelle Prüfung erstreckt sich nun auf die Abhängigkeit der Potentialdifferenzen zwischen Metall und Flüssigkeit (abgesehen von einer von der Temperatur abhängigen Konstanten) von dem elektrolytischen Lösungsdruck des Metalls und der diesem Metall entsprechenden Kationkonzentration, insbesondere auf Fälle, in denen letztere äusserst gering ist, d. h. bei Elektroden zweiter Art. Elektroden erster Art sind solche Metalle, welche in Lösungen ihrer Salze eintauchen, zweiter Art solche, die in eine gesättigte Lösung eines ihrer schwerlöslichen Salze in Gegenwart eines zweiten löslichen Salzes mit identischem Anion eintauchen, z. B. Hg in $HgCl$ und $ZnCl_2$. Bei Elektroden erster Art lässt sich die Kationkonzentration durch das Produkt aus der Konzentration der Lösung und ihrer Dissociation ausdrücken. Bei Elektroden zweiter Art berechnet sie sich aus dem zweiten Nernst'schen Löslichkeitsprinzip, welches lautet: Das Produkt der aktiven Massen der Dissoziationsprodukte des Stoffes, womit die Lösung gesättigt ist, bleibt konstant.

Es wird die elektromotorische Kraft von Ketten nach folgendem Typus bestimmt:

Tl Amalgam	Gesättigte Lösung $TlCl$ in $xKNO_3$	Gesättigte Lösung Tl in $xKCl$	Tl Amalgam

In der mit KNO_3 versetzten Lösung bleibt die Ionenkonzentration des Tl dieselbe wie in wässriger Lösung, in KCl findet eine Ausnahme statt, die sich nach dem erwähnten Nernst'schen Prinzip berechnet. Die Erwartung, dass mit abnehmender Konzentration des KCl die elektromotorische Kraft abnehmen würde, traf zu. Dagegen stimmten die beobachteten mit den berechneten Zahlenwerten nicht befriedigend überein. Der Verfasser findet die Erklärung für die Verschiedenheit der Dissociationswerte aus Löslichkeits- und Leitfähigkeitsmessungen in der in Rechnung gebrachten Annahme von gleichen „Dissociationskonstanten" für das schwer lösliche und das zugesetzte Salz.

Es wurden dann Ketten untersucht, bei welchen der Depolarisator schwer löslich war, nach dem Typus des Helmholtzschen Calomelelements. Die Theorie gelangt hier zu denselben Formeln, wie Nernst für Elektroden zweiter Art. Die Versuche an zwei gegeneinander geschalteten Calomelelementen bestätigen die gezogenen Schlüsse; gleichzeitig wird die Gültigkeit des zweiten Nernst'schen Löslich-

keitsprinzips auch für äusserst kleine Löslichkeiten festgestellt.

Zum Schlusse wird dargelegt, wie weit sich die Messung elektromotorischer Kräfte zu Löslichkeitsbestimmungen verwerten lässt. Die Resultate aus dieser und die aus der Leitfähigkeitsmethode stimmen überein, so lange die Löslichkeit nicht unter 1×10^{-5} — normal herabging. Unter dieser Grenze giebt vermutlich die Leitfähigkeitsmethode nur mehr ungenaue Resultate. ac.

Bücher- und Zeitschriften-Uebersicht.

Dr. C. Gänge. Die Polarisation des Lichtes. Kurze Darstellung ihrer Lehre und Anwendungen. (29 Fig.) Verlag von Quandt & Händel, Leipzig 1894. Preis Mk. 1,80.

Das vorliegende Büchlein stellt eine treffliche Arbeit dar, welche in leicht fasslicher Weise das Kapitel der Polarisation des Lichtes behandelt und zugleich eine kurze Anleitung für die Ausführung wissenschaftlicher und technischer Untersuchungen mit Hilfe des polarisierten Lichtes gibt. Nach einer, dem vorgesteckten Ziele entsprechend einfach gehaltenen Einleitung über das Licht und die gradlinige Polarisation desselben, beleuchtet Verfasser die Beziehungen zwischen polarisiertem Licht, den Krystallsystemen und der Doppelbrechung der Krystalle in anschaulicher Weise. Sodann wird im Kapitel Polarisationsapparate die Erzeugung und Verwendung des polarisierten Lichtes besprochen und an einer grossen Reihe Beispiele die vielfach wichtige, aber auch interessante und das Studium anregende Wirkung desselben auf die verschiedensten Körper gezeigt. Weiter erfährt die besonders in der organischen Chemie so wichtig gewordene Circularpolarisation hier eine genügende Darstellung und wird an einem ihrer wichtigsten Anwendungen, der Saccharimetrie, in praktischer Hinsicht exemplifiziert. Daran schliesst sich noch ein kurzes Kapitel über die Apparate für die Circularpolarisation, für welche, ebenso wie für die Apparate mit geradliniger Polarisation in einem Anhang Bezugsquellen angegeben sind. — Das Büchlein ist allen denen auf's beste zu empfehlen, welche ihre nur aus einfachen physikalischen Lehrbüchern geschöpften Kenntnisse in diesem Gebiete vertiefen wollen, oder in die Lage kommen, sich der darauf begründeten Untersuchungsmethoden bedienen zu müssen.

N. Caro. Darstellung von Chlor und Salzsäure unabhängig von der Leblanc-Soda-Industrie. (33 Fig.) Verlag von Robert Oppenheim (Gustav Schmidt) Berlin 1893. Preis 3 Mk.

Trotz der unleugbaren Vorzüge des Ammoniaksodaverfahrens gegenüber dem alten Leblanc-Soda-Prozess, konnte es denselben doch nicht ganz verdrängen, da ihm der grosse Vorteil des Leblanc-Prozesses abging, Salzsäure und Chlor als Nebenprodukte in einfacher Weise zu gewinnen. Alles in dem verwendeten Kochsalz vorhandene Chlor ging in dem entstehenden Chlorcalcium und Chlormagnesium verloren. Es musste daher die Aufgabe der Ammoniak-Soda-Industrie sein, nach einfachen Methoden zu suchen, um aus diesen in ungeheuren Mengen abfallenden Chlorverbindungen Salzsäure und Chlor darzustellen und dem Leblanc-Prozess auch diesen Vorteil streitig zu machen. Diese Aufgabe hat in der Gestalt von einer grossen Reihe von Patentverfahren verschiedene Lösungen gefunden, über deren Wert oder Unwert vorläufig noch nicht das letzte Wort gesprochen ist.

Während sich so das Ammoniaksodaverfahren der Vorteile bemächtigte, die den Leblanc-Prozess immer noch ökonomisch machten, mehrten sich die Versuche, welche bezweckten, direkt aus Kochsalz zu Salzsäure und Chlor zu gelangen. Die schon mächtig entwickelte Elektrotechnik musste ihre Kräfte auch dem neuen Gebiet der industriellen Elektrochemie widmen, und viele Methoden wurden ersonnen, auf elektrolytischem Wege aus Kochsalz Aetznatron resp. Soda und Chlor billig zu erhalten.

Der Verfasser hat sich nun der Mühe unterzogen, all die in Journalen und Patentschriften zerstreuten Angaben über die Prozesse der von dem Leblanc-Soda-Verfahren unabhängigen Chlorindustrie in dem vorliegenden Buche zusammenzustellen. Wenn auch dabei die Kritik der Verfahren unterlassen wurde und auch nicht alle Patente, besonders die englischen berücksichtigt sind, so ist dieses Buch doch eine sehr tüchtige Arbeit, welche verdient, von Allen, die sich für die grossen chemischen Fragen interessieren, besonders auch von den Elektrochemikern, eifrigst gelesen zu werden.

Dr. Ludwig Beck. Die Geschichte des Eisens in technischer und kulturgeschichtlicher Beziehung. Zweite Abt. I. Teil 5. Lieferung. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. Preis 5 Mk.

Die vorliegende 5. Lieferung des ersten Teiles der zweiten Abteilung von Beckers Geschichte des Eisens lässt den Rezensenten, ohne dass ihm die vorhergehenden Lieferungen des Werkes zur Verfügung stehen, doch schon die Ueberzeugung gewinnen, dass der Verfasser ein geradezu grossartig angelegtes Werk zu schaffen unternimmt. In dieser Lieferung wird uns die Geschichte des Eisengewerbes und der Eisenindustrie im 16. Jahrhundert erzählt; wir erfahren dabei, wie es in der Schweiz, in der Rheinpfalz, in Nassau, Hessen, Thüringen, Stolberg und Unterharz, im Oberharz und in kleinern deutschen Gauen, ferner in Sachsen, Schlesien, Brandenburg, dann in Belgien, Lothringen, Italien, Spanien, Frankreich, mit der Eisengewinnung und der Eisenverarbeitung gehalten wurde. Eine erstaunliche Fülle von historischen Details aus Archiven und geschichtlichen Werken macht uns das Buch nicht nur zu einer interessanten und unwiderstehlich fesselnden Lektüre, sondern fördert in noch höherem Grade unsere allgemeine Bildung und gibt uns ein prächtiges Bild von den alten Zeiten und von der fort und fort schreitenden Entwicklung der technischen Kenntnisse der Menschheit und zwar an dem wichtigsten Vermittler der Kultur, an dem Eisen.

Es ist daher die Anschaffung dieses Werkes dem Chemiker, Techniker, Hüttenmann und überhaupt jedem Freunde des Studiums der geschichtlichen Entwicklung und des Werdens jeglicher Wissenschaften in seinem eigensten Interesse anzuraten. — Eine ausführliche Besprechung soll erfolgen, wenn wir auch von dem bereits Erschienenen Kenntnis genommen haben, ebenso wie wir nicht verfehlen werden, den weitern Lieferungen dieses Werkes unser grösstes Interesse entgegenzubringen.

Allgemeines.

Strassenbahnkarten aus Aluminium. Auf den Strassenbahnen in Boston hat man jetzt Abonnementskarten aus Aluminium eingeführt. Dieselben sind in der Form von Münzen hergestellt und haben ungefähr die Grösse eines Thalers. Kinderbillets die eines Markstücks. Auf den Karten ist eine geschmackvolle Prägung angebracht, sowie die Dauer des Abonnements und eine Nachahmung der Handschrift des Inhabers eingraviert. Die Karten sind dünn und leicht, lassen sich daher sehr gut aufbewahren.

Widerstand von Elementen. Ein italienischer Physiker, Brucchinetti, hat Versuche über die thermoelektrische Kraft und den Widerstand eines Elementes aus reinem Palladium und mit Wasserstoff beladenem Palladium gemacht. Letzteres enthielt 936 Vol Wasserstoff, der thermoelektrische Strom geht vom Wasserstoffpalladium durch die heisse Lötstelle hindurch zum reinen Metall. Die thermoelektrische Kraft ist 1,66 mal so gross als die eines Elementes aus Palladium und Nickel. Der elektrische Widerstand wächst mit dem Gehalt an Wasserstoff, bei der Sättigung ist derselbe 1,553 mal so gross als der des Platins. Lum. él. 1894. 397.

Herstellung von Firnise mittels des elektrischen Stromes. (Bayr. Ind.- u. Gew.-Bl. 1894. 222.)

Nach Pfann wird reines Leinöl mit Wasser und Schwefelsäure innig vermischt und dann 2—3 Stunden ein elektrischer Strom durchgeleitet. Dabei muss das Gemenge immer eine Emulsion bilden, was man durch ein Rührwerk erzielen kann, welches abwechseind in der einen und anderen Richtung rotiert. Das Gefäss wie die Rührvorrichtung sind von Metall und von einander isoliert und dienen zugleich als Elektroden des elektrischen Stromes.

Eine genügend brauchbare Einrichtung eines leuchtenden Spazierstockes ist vor nicht langer Zeit in Frankreich patentirt worden. Es sind hierbei kleine Leclanché - Elemente verwendet und dieselben in dem Schaft des Rohrstockes, unter dessen Knauf sich ein Glühlämpchen befindet, untergebracht. Die Batterie besteht aus vier hintereinandergeschalteten Elementen. Jedes Element besteht aus einem Zinkröhrchen, in welchem sich ein entsprechend grosser vom Zink isolierter Graphitcylinder befindet. Jedes Rohr ist zum Teil mit einer Lösung von Salmiak (120 Gramm auf 1 Liter Wasser) gefüllt. Nach dem Einsetzen des Kohlencylinders wird das Zinkrohr mittelst eines den Kohlencylinder haltenden Kautschukpfropfens dicht und sicher verschlossen, wobei zugleich jeder Pfropfen in geeigneter Weise mit dem darüberstehenden Elemente und das oberste Element mit dem Glühlämpchen leitend verbunden ist. Der unter dem Knauf sitzende Ring ist drehbar und an der einen Seite mit einem Fenster versehen, wodurch die kleine Lampe ihr Licht nach aussen strahlen kann. Sobald mittelst eines Druckes auf einen kleinen federnden Knopf, der seitlich am Ringe sitzt, das Fensterchen geöffnet wird, wird auch der Stromkreis der Batterie geschlossen. Sobald man den federnden Knopf wieder frei giebt, wird der Stromkreis unterbrochen und das Fenster schliesst sich (Der Elektrotechniker. Wien, 1894, p. 551.)

Patent-Uebersicht.

Deutsche Patente.

Anmeldungen.

Kl. 12. G. 7597. Verfahren und Apparat zur Elektrolyse. — Pompeo Garuti in Florenz. Vom 25. Juli 1892.

Kl. 21. G. 8719. Verfahren zur Herstellung von Blei-Electroden mit gewebtem, gewirktem oder in ähnlicher Weise hergestelltem Träger aus nicht leitendem Stoff. — Robert Jacob Gülcher in Charlottenburg, Kantstr. 18. Vom 30. Januar 1894.

Kl. 21. T 4002. Einrichtung zur Hervorbringung eines Kreislaufes des flüssigen Elektrolyten in galvanischen Elementen und elektrischen Sammlern. — Frederick Taylor in Windermere House, Steinforth Road, Walthamstow, Grafschaft Essex, England. Vom 9. Januar 1894.

Kl. 40. L. 8798. Elektrolytisches Verfahren; Zusatz zum Patente No. 74530. — Farnham Maxwell Lyte in London, 60 Finborough Road. Vom 9. April 1894.

Kl. 48. S. 7898. Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Niederschlagung und gleichzeitigen Verdichtung von Kupfer und anderen Metallen. — Société des Cuivres de France. Vom 6. April 1894.

Kl. 75. C. 4516. Regulirvorrichtung für den Ablauf der Zersetzungsprodukte aus elektrolytischen Apparaten — Thomas Craney in Bay City, Michigan, U.St-A. Vom 8. Mai 1893.

Erteilungen.

Kl. 12. No. 75930. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Sauerstoff und den Halogenen. — Dr. A. Coehn in Berlin N.W. Händelstr. 2. Vom 14. Juli 1893 ab.

Kl. 21. No. 75834. Galvanisches Element mit in Umlauf erhaltener Erregungsflüssigkeit. — S. Markus in Wien VII, Mondscheingasse 4. Vom 6. August 1894 ab.

Kl. 75. No. 76917. Elektrolytischer Apparat. — Th. Craney in Bay City, Michigan, U.St.A. Vom 9. Mai 1893 ab.

Kl. 75. No. 76037. Elektrolyse von Salzlösungen. — J. Hergreaves in Farnworth-in-Widness, Lancaster und Th. Bird in Cressington bei Liverpool, Lancaster, England. Vom 29. September 1893 ab.

Kl. 75. No. 76115. Apparat zur Darstellung von Bleichflüssigkeit durch Electrolyse von Alkalichloriden. — Dr. C. Kellner in Wien IX, Wasagasse 29. Vom 20. April 1893 ab.

Versagungen.

Kl. 21. W. 7651. Taschenförmige Elektrode für elektrische Sammler. Vom 20. Juni 1892.

Uebertragungen.

Kl. 40. No. 72804. Verfahren zur Gewinnung von reinem Blei, Sulfaten und Chlor. Vom 6. August 1891 ab. Uebertragen auf Foreign Chemical and Elektrolytic Syndicate Limited in London.

Kl. 40. No. 73364. Kohlen-Elektrode mit Metallkern. Vom 27. Juni 1893 ab. Uebertragen auf Foreign Chemical and Elektrolytic Syndikate Limited in London.

Kl. 40. No. 74580. Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse unter Benutzung glockenförmiger Zersetzungszellen. Vom 27. Juni 1893 ab. Uebertragen auf Foreign Chemikal and Electrolytic Syndicate Limited in London.

Kl. 75. No. 61621. Verfahren zur Darstellung von Alkalicarbonaten und Chlor. Vom 24. April 1891 ab. Uebertragen auf Foreign Chemical and Elektrolytic Syndikate Limited in London.

Kl. 75. No. 64542. Verfahren zur Darstellung von Alkalicarbonaten und Chlor; Zusatz zum Patente No. 61621. Vom 22. Juli 1891 ab. Uebertragen auf Foreign Chemical and Elektrolytic Syndikate Limited in London.

Kl. 75. No. 74487. Verfahren zur Darstellung von Aetzalkali, Salpetersäure und Eisenoxyd. Vom 10. August 1893. ab. Uebertragen auf Foreign Chemical and Elektrolytic Syndikate Limited in London.

Kl. 75. No. 74534. Verfahren zur Darstellung von Aetzalkalien und basischen Bleisalzen. Vom 10. August 1893 ab. Uebertragen auf Foreign Chemical and Elektrolytic Syndikate Limited in London.

Kl. 75 No. 74538. Verfahren zur Darstellung von Alkalicarbonaten und Chlor; 2. Zusatz zum Patente 61621. Vom 17. August 1893 ab. Uebertragen auf Foreign Chemical and Electrolytic Syndicate Limited in London.

Kl. 75. No. 75781. Verfahren zur Aufarbeitung von Chlorcalcium- und Chlormagnesiumlaugen. Vom 2. Dezember 1891 ab. Uebertragen auf Foreign Chemical and Elektrolytic Syndikate Limited in London.

Löschungen.

Kl. 48. No. 65819. Verfahren zur Herstellung gleichmässiger galvanischer Ueberzüge auf nichtleitenden Gegenständen.

Kl. 48. No. 74402. Verfahren zum Reinigen von elektrolytisch zu überziehenden Metallen.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21. No. 25130. Galvanisches Element, dessen Kohlenelektrode aus einem Kohlenkern mit umgebendem Kohlengrus und Braunsteinstücken gebildet wird. — S. Traubel in Hamburg-Eilbeck, Seumestr. 7. Vom 10. April 1894. — T. 731.

Kl. 21. No. 25292. Elektrode für Sekundärbatterien nach G. M. No. 19207, ohne Rahmen. — Wilhelm Petschel in Berlin, Willibald-Alexisstr. 25. Vom 26 April 1894. — P. 953.

Brief- und Fragekasten.

(Die Benutzung dieser Rubrik zu fachmännischen Fragestellungen und zu Beantwortungen derselben wird den Lesern bestens empfohlen.)

Herrn R. Mager, Leipzig. Allerdings ist es richtig, dass das Rösten von Flachs (und auch anderen Faserstoffen) bereits auf elektrolytischem Wege vorgenommen wird. Das Rösten bezweckt die Zerstörung der harzigen und klebrigen Teile der Flachsfaser, welche in diesem Falle durch den bei der Elektrolyse entstehenden Sauerstoff vor sich geht. Die Flachsfasern werden in ein mit Wasser von 30° gefülltes Holzgefäss so eingelegt, dass sie die positive Elektrode bilden, während die negative aus einer Cu-platte besteht, die sich im Laufe des Prozesses mit einer schmutzig-gelben Schicht, dem Zersetzungsprodukt der Harze des Flachses bedeckt.

Näheres über den Prozess finden Sie ausser in Wagner-Fischer, Jahresber. der chem. Technol. 1891, p. 1111 in der Zeitschrift: Oester. Wollen- und Leinenindustrie 1891, p. 570. Auch das französische Patent No. 234 003 (Schindler-Jenny) betrifft ein ähnliches Verfahren.

Herrn Prof. P. Z. in Prag. Für Ihre wertvollen Andeutungen sagen wir besten Dank! Wer heut zu Tage daran geht, ein Unternehmen wie das unsrige ins Leben zu rufen, muss sich wohl all' der Umstände genau bewusst sein, die in Ihrem geschätzten Schreiben Erwähnung finden. Es freut uns umsomehr Ihnen dies mitteilen zu können, als wir bereits noch viel weitgehendere Vorbereitungen als die von Ihnen gütigst angeregten getroffen haben. So ist z. B. die Herausgabe von Beilagen in Form von „Hilfstabellen für Elektrochemiker“, speciell den Bedürfnissen der Laboratoriums- und technischen Praxis angepasst, beschlossen. So werden wir ferner die Bildnisse hervorragender älterer und neuerer Forscher auf dem Gebiete der Elektrochemie, nebst kurzen biographischen Skizzen, in kunstvoller Ausstattung bringen etc. Wir wollen endlich weder Mühe, noch materielle Opfer scheuen, um allen unseren Lesern prompteste und genaueste Auskunft in wissenschaftlichen und technischen Fragen vermittelst unseres „Briefkastens“ zu erteilen. Wenn wir all' diese unsere Vorhaben bislang noch nicht angekündigt haben, so geschah das eben aus dem Grunde, weil wir jede überflüssige Reklame vermeiden möchten.

Fischer's technologischer Verlag, Fischer & Heilmann, Berlin W. — Druck von A. Seydel & Cie., Berlin C., Neue Friedrichstr. 48.

Elektrochemische Zeitschrift.

Heft 5. 1894.

Das hydro-elektrische Glühverfahren von Lagrange u. Hoho.

Von
W. Peukert, Braunschweig.

Dieses neue elektrische Glühverfahren beruht auf einer sehr interessanten technischen Verwertung der bei der galvanischen Polarisation auftretenden Wärmeentwickelung und zeigt eine neue, höchst beachtenswerte Methode der Umwandlung elektrischer Energie in Wärme. Es findet bei diesem Verfahren eine Wärmeerzeugung durch elektrische Ströme statt, welche gegenüber den früheren zu diesem Zwecke angewandten Methoden Vorteile bietet, so dass die durch dieses neue Verfahren angebahnte Ausnützung des elektrischen Stromes zu Wärmezwecken eine vielfache technische Anwendung finden dürfte.

Die in einem Leiter vom Widerstande R durch einen Strom von der Intensität J erzeugte Wärme ist bekanntlich proportional dem Ausdrucke J^2R. Handelt es sich also darum, grosse Wärmemengen bezw. hohe Temperaturen zu erzeugen, so können im Allgemeinen zwei verschiedene Wege eingeschlagen werden; es wird entweder die Stromstärke (J) sehr gross und der Widerstand (R) klein zu wählen sein, oder es kann umgekehrt eine geringe Stromstärke bei einem grossen Widerstande gewählt werden. Dieses letztere geschieht bei dem Verfahren von Lagrange und Hoho (Brüssel), während in den früheren Verfahren (elektrisches Schweissverfahren von El. Thomson, Bernardos, Zerener, elektrische Schmelzung von William Siemens) durchwegs hohe Stromstärken zur Anwendung kamen, die in kleinen Widerständen arbeiteten.

Das neue Glühverfahren, welches ein hydro-elektrisches ist, beruht auf einer elektrolytischen Wirkung des Stromes und ist im wesentlichen eine Anwendung der forcierten Elektrolyse.

Wird durch eine mit angesäuertem Wasser gefüllte Zersetzungszelle ein elektrischer Strom geleitet, so tritt bekanntlich eine sogenannte Wasserzersetzung in der Weise ein, dass sich an der Eintrittsstelle des Stromes (der Anode) Sauerstoff, an der Stromaustrittsstelle (der Kathode) Wasserstoff abscheidet. Führt man einen solchen Versuch so aus, dass man die Anode bedeutend grösser wählt wie die Kathode, so wird sich der an der Anode eintretende Strom an dieser ausbreiten, den Flüssigkeitswiderstand überwinden, an der Kathode wegen der kleineren Oberfläche derselben bedeutend verdichten und hier austreten. Die Wasserstoffentwicklung an der Kathode wird desto lebhafter werden, je bedeutender die Stromspannung bezw. die Stromstärke ist. Wird die Spannung in geeigneter Weise erhöht, so steigt auch die Stromstärke und die Wasserzersetzung wird immer lebhafter, ebenso wird die Wasserstoffentwickelung an der Kathode immer heftiger, bis diese bei einer gewissen Spannung in einen Wasserstoffmantel vollständig eingehüllt ist und keine Flüssigkeit mehr an sie herantreten kann. In diesem Momente tritt ein starkes Abfallen der Stromstärke ein, denn der Wasserstoffmantel bildet einen grossen Widerstand für den Durchgang des Stromes. Die elektrische Energie verwandelt sich infolge dessen in der Gashülle in Wärme, und bei noch weiterer Steigerung der Spannung wird der Wasserstoff glühend. In kurzer Zeit teilt sich die Hitze des Wasserstoffmantels der eingeschlossenen Kathode mit, diese wird heiss, glühend und kann bei entsprechend hoher Spannung sogar zum Schmelzen gebracht werden.

Soll nun nach diesem Verfahren ein Metallstück zum Glühen gebracht werden, so kann dem hierzu zu verwendenden Apparate, den man einen elektrischen Glühofen oder Wasserofen nennen kann,

folgende Einrichtung gegeben werden. Ein passendes Gefäss aus Glas oder Holz wird als Zersetzungszelle mit Wasser gefüllt, dessen Leitungswiderstand durch Beimengung von Pottasche, Soda, Chlorcalcium oder Schwefelsäure verringert wird. Ein Zusatz von 20 pCt. Pottasche hat sich erfahrungsgemäss als sehr zweckmässig erwiesen. Weniger geeignet fand ich eine Beimengung von Chlorcalcium. Als Anode dient eine die Innenseite des Gefässes auskleidende Bleiplatte, während das in Gluth zu versetzende Metallstück mit dem negativen Pole der Elektrizitätsquelle verbunden wird. Beim Eintauchen desselben in die Flüssigkeit wird, eine Stromspannung von 100—120 Volt vorausgesetzt, sich in kürzester Zeit ein glühender Wasserstoffmantel um das eingetauchte Metallstück bilden und dieses in Glühhitze versetzen. Die gesammte Arbeitsleistung des Stromes findet fast ausschliesslich an der Stelle statt, wo die Wärme nutzbar gemacht werden soll, da der übrige Stromkreis einen verschwindend kleinen Widerstand besitzt gegenüber dem grossen Widerstande des Wasserstoffmantels. Das Verfahren ist aus diesem Grunde ein sehr ökonomisches; wenn auch Verluste durch die Wärmeabgabe an das Bad und durch die Wasserzersetzung mit auftreten, so sind diese verhältnismässig doch sehr gering. Die erforderliche Spannung hängt ab von der Leitungsfähigkeit des Bades. Bei der besprochenen Versuchsanordnung, bei welcher die Bleianode einige Quadratdecimeter Oberfläche hat, kann mit einer Spannung von 110 Volt ein Rundeisen von 3—5 mm Durchmesser, das 10—20 mm tief in die Flüssigkeit eingetaucht wird mit Sicherheit zur Weissgluth, ja sogar zum Abtropfen gebracht werden. Wesentlichen Einfluss für das sichere Gelingen des Versuches hat die Temperatur des Bades. Bei meinen Versuchen habe ich gefunden, dass eine Temperatur von 40—50° C. hierfür erforderlich ist. Man kann den Versuch mit verschiedenen Metallen ausführen; wird das Metall durch einen Kohlenstab ersetzt, so genügt ein einmaliges Eintauchen, diesen zur Weissgluth zu bringen und man erhält eine prächtige Lichterscheinung unter Wasser. Ein solcher Apparat, der mit den einfachsten Hilfsmitteln hergestellt werden kann, ist zur Ausführung sehr effektvoller Vorlesungsversuche ganz besonders geeignet. Die Temperatur des Bades bestimmt wesentlich die Stromstärke, die zur Erzielung eines bestimmten Glüheffektes erforderlich ist, wie dieses aus folgenden Angaben hervorgeht.*)

Wurde ein 20 mm starker Eisenrundstab bei einer Spannung von 150 Volt weissglühend gemacht, so war der Stromverbrauch pro qcm der eingetauchten Fläche 6,3 A. bei 20° C., bei 90° C. nur noch 3,8 A. Die Bildung der Gashülle war hierbei unregelmässig; bei 100° C. kam eine solche nicht mehr zur Entstehung; bei 70° C. wurden 5 A. verbraucht. Die unregelmässige Hülle hatte zur Folge, dass, während die Dauer bei der Temperatur 20° bis 70° C. von 13 auf 8 Sek. fiel, sie bei 80° auf 9 Sek., bei 90° auf 13 Sek. wieder zunahm. Es ergiebt sich daraus eine günstigste Stromdichte von 5 A. und eine günstigste Temperatur von 70° C. für ein Bad, wie es bei diesen Versuchen verwendet wurde. (Zusatz von 20 Gewichtsprozenten Pottasche.) Die Spannung wird von der Temperatur nur wenig beeinflusst. Wird ein solcher Wasserofen in dauernden Betrieb genommen, so wird man wegen der eintretenden Temperatursteigerung für eine Erneuerung der Flüssigkeit durch Zirkulation sorgen müssen, wobei natürlich der Sättigungsgrad erhalten bleiben muss. Als Stromquelle kann eine Akkumulatorenbatterie oder eine Dynamomaschine mit Nebenschluss- oder gemischter Schaltung verwendet werden.

Die Dauer des Prozesses ist abhängig von der zu erwärmenden Masse und der Temperatur, die man erreichen will, und nimmt mit wachsender Spannung ab. Wenn sie auch stets sehr kurz ist, so wird es doch vorteilhaft sein, sie möglichst einzuschränken, um der Wärme wenig Zeit zum Uebergang in das Bad zu lassen.

Aus dem Gesagten ergiebt sich ohne weiteres eine praktische Verwertung dieses Glühverfahrens; ein solcher Wasserofen wird einen bequemen Apparat bilden, um Metalle auf eine beliebige Temperatur zu bringen, er wird also zweckmässig ein Schmiede- bezw. Schweissfeuer ersetzen können und bietet noch den Vorteil, dass dabei jede Oxydation der zu erhitzenden Stellen absolut ausgeschlossen ist. Nach Mitteilungen von **Julien**,**) dem Besitzer des Patentes von **Lagrange und Hoho**,

*) Vortrag von F. Ross, gehalten auf der ersten Jahresversammlung des Verbandes der Elektrotechniker Deutschlands zu Köln a. Rh.

**) A. Ehrenfest, Zeitschr. f. Elektrotechn. 1893, S. 591.

würden sich die Kosten der Schweissung nach diesem Verfahren auf etwa die Hälfte der Kosten der nicht elektrischen Schweissnng stellen.

Ueher den Verbranch elektrischer Energie hei dem Schweissverfahren von Lagrange und Hoho sind in Köln messende Versnche ausgeführt worden, deren Ergebnisse in der nachfolgenden Tabelle*) znsammengestellt sind.

Material	Versuchsstäbe		Dauer der Schweissung	Watt-Sekunden	Watt-Sekunden pro 1 qcm	Energieverbrauch in *P.S.*			
	Abmessungen mm	Querschnitt qmm	Sek.			maxim.	mittel	maxim. pro 1 qcm	mittel pro 1 qcm
Schweisseisen	12.7 × 12.7	127	60	875 500	691 000	26.4	19.5	20.9	15.4
"	19 × 19	284	80	1 875 000	661 300	42.1	31.8	14.8	11.5
"	5 × 30	150	58	805 900	537 200	27.6	13.9	18.4	9.3

Diese Daten gestatten eine Berechnung der Kosten dieses Verfahrens.

Man kann nach diesem Verfahren so ziemlich alle Metalle, und zwar nicht blos jedes mit sich selhst, sondern auch verschiedene Metalle an einander schweissen, so Stahl an Eisen, Gold an Platin, Zinn, Knpfer nnd Bronce an Stahl oder Eisen u. s. w.

Eine andere Anwendung findet dieses Verfahren zum Härten von Werkzengen. Ist das eingetauchte Stück his auf die Härtehitze gebracht, so wird der Strom nnterbrochen; beim Belassen des Stückes im Bade wird infolge der eintretenden Ahkühlnng ein Glashärten des Stückes eintreten. Verziehnngen sind hierhei vollständig ausgeschlossen. Durch Wiederschliessen des Stromes nnd Regnlierung desselben ist ein teilweises Anlassen sehr leicht möglich. Auch eine Oherflächenhärtung ist nach diesem Verfahren leicht vorzunehmen. Bei entsprechend hoher Spannung tritt die Erwärmung so rasch ein, dass es möglich ist, diese nur auf die Oherfläche zu heschränken; nnterhricht man nun im entsprechenden Momente den Strom, so erreicht man eine sichere Oberflächenhärtung, ohne dadurch die Eigenschaften der inneren Teile zu ändern. Es können auf diese einfache Weise Zapfen, Schienen, Radkränze n. s. w. an der Oberfläche gehärtet werden, ohne dass die Zähigkeit im Innern des Metalls heeinflusst wird. Besonders hervorgehoben werden soll, dass man nach diesem Verfahren auch heliebige Teile eines Stückes härten kann; es hrauchen bei dem einzntauchenden Stücke die Teile, welche weich bleiben sollen, nur elektrisch isoliert zu werden dnrch Bekleiden mit einem Isoliermaterial. Die Erhitzung tritt dann nur an den frei gebliebenen Stellen ein.

Anch eine Reinigung metallischer Oherflächen lässt sich nach diesem Verfahren vornehmen. Wird ein mit einer Rostschicht hedeckter Eisenstah in das Bad getaucht, so wird derselbe in sehr knrzer Zeit metallisch rein. Bei den vielfachen Verwendungsarten, welche das heschriehene nene Glühverfahren gestattet, dürfte es sich für viele Industrieen recht zweckdienlich erwiesen. Es hedarf keines hesonderen Hinweises darauf, dass ein solcher Wasserofen einen heqnemen und in manchen Fällen anch einen ökonomischen Ersatz eines Schmiedefeners wird hilden können, da ein solcher Apparat keine Energie absorhiert, wenn er nicht in Aktion ist, jederzeit betriehsbereit ist nnd ausserdem sich noch durch seine Sauherkeit nnd einfache Benntznng anszeichnet. Besonders vorteilhaft dürfte sich ein Wasserofen zu manchen der erwähnten Verwendnngen in solchen Fällen erweisen, wo schon eine Dynamomaschine znr Lichtlieferung vorhanden ist nnd diese in der Zeit, wo kein Lichtbedarf ist, zum Betriebe eines oder mehrerer Wasseröfen verwendet wird.

*) Dem Sitzungsberichte der elektrotechnischen Gesellschaft zu Köln entnommen; 14. Versammlung vom 20. September 1893

(Weitere Mittheilungen über das Verfahren von Lagrange und Hobo s. a. unter „Referate“.)

Eine neue elektrolytische Methode.*

Von
Theodor Gross.

Werden ein Salz und ein Ueberschuss eines Oxydes desselben Metalles in dor wässrigen Lösung eines Alkali gelöst, so entsteht die Frage, in welche Ionen der Strom eine solche Flüssigkeit zerlegt. Es bezeichne M das Kation, R das ihm elektrolytisch äquivalente Anion, in die das Salz zerfällt, MO das Oxyd, n eine ganze Zahl, und es seien in der Flüssigkeit MR+n MO enthalten. Wird nnn, wie es doch notwendig ist, angenommen, dass in jedem Momente sämtliche in der Flüssigkeit vorhandene Aeqnivalente M den Strom leiten, so gehören zu (n+1)M n+1 elektrolytische Aequivalente, als welche, unter Voranssetznng bekannter Thatsachen, primär nur R und O angenommen werden könnten. Die Ionen wären also (n+1) M und R+nO, und für jedes M, das sich an der Kathode abscheidet, müssten an der Anode primär $\frac{1}{n+1}R+\frac{n}{n+1}O$ auftreten. Eine derartige Elektrolyse wäre aber ohne jede Analogie nnd nach atomistischen Vorstellungen geradezu nnmöglich; denn die Ausdrücke $\frac{1}{n+1}R, \frac{n}{n+1}O$ enthielten Brnchteile von Atomen.

Wollte man, um diese Schwierigkeit zu umgehen, annehmen, es werden in jedem Momente wenigstens n+1 Moleküle von M ausgeschieden, so würde dadurch für die Elektrolyse derartiger Lösungen eine untere Grenze der Stromstärke festgesetzt, die von der Zahl n+1 der darin vorhandenen Aequivalente M abhängen würde, was der Erfahrnug durchans widerspräche. Ebensowenig genügt die Vorstellung, dass in einzelnen Momenten nur Moleküle von R oder nur solche von O Anionen sind. Denn da, wie erwähnt, sämtliche in der Lösung befindliche M stets leiten müssen, so würde im ersten Falle nur MR elektrolytisch und nMO metallisch leiten, und im zweiten fände das Umgekehrte statt, was ebenfalls wider die Erfahrung wäre.

Durch die Zersetzung des Lösungsmittels kommen noch H_2 und O zu den Ionen hinzu, die vorstehenden Schlüsse behalten aber Geltung.

*) Die allgemeinen Prinzipien und kurze Angaben über den sich anschliessenden Versuch wurden vorgetragen in der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin, Sitzung vom 16. März 1894.

Ebenso bleiben sie bestehen, wenn MO gegen das Alkalimetall des Lösungsmittels Anion sein könnte. Denn bezeichnet M' das elektrolytische Aeqnivalent des Alkalimetalles nnd enthält die Flüssigkeit auf mM' nMO, so gehört zu M' als Kation $\frac{n}{m}$MO als Anion, nnd es könnte m relativ prim zu n gewählt werden, wodurch wiedernm Bruchteile von Molekülen in die Rechnung eingeführt würden.

Eine Elektrolyse, wobei zu einem Kation verschiedene Anionen gehören würden, deren Summe dem ersteren äqnivalent wäre, ist also ans bekannten Voranssetzungen nicht abzuleiten. Aber Verbindnngen zwischen den verschiedenartigen Anionen R nnd nO, wobei noch dazn n in weiten Grenzen beliebige Werte haben könnte, lassen sich ebenfalls nicht anfstellen. Bei der Elektrolyse von Lösungen der angegebenen Art sind demnach nene primäre Vorgänge zu erwarten, die allerdings durch sekundäre Einwirknngen geändert werden können. Die obigen Erörternngen liessen sich noch verallgemeinern, doch mögen sie hier auf dasjenige Gebiet von Thatsachen beschränkt bleiben, wofür ich sie zuuächst zu prüfen beabsichtige.

Genauer untersucht habe ich von hier her gehörigen Lösungen bisher die von Silbersulfat neben Silberoxyd in Ammoniak. Die meistens gewählten Gewichtsverhältnisse sind: 1 Teil Silbersulfat, 2—3 Teile Silberoxyd und ca. 120 Teile wässriges Ammon von 10%. Die Silberoxyd-Lösung wird hergestellt durch Fällung einer wässrigen Lösung von Silbernitrat mit Kalilauge, vollständiges Auswaschen des Niederschlages mit kaltem Wasser und sofortiges Auflösen in Ammon. Die Elektroden bestehen ans silberhaltigem Quecksilber, das ich durch längeres Erhitzen von Qnecksilber mit Silber auf 100° C. darstelle; auch verwende ich Quecksilber, das bereits bei der Elektrolyse von Lösungen der genannten Zusammensetznng als Kathode gedient nnd dadurch Silber aufgenommen hat. Alle Materialien sind von grösster chemischer Reinheit. Als Zersetzungszelle verwende ich zwei in einander gestellte Gläser: auf dem Boden des inneren, viel niedrigeren und eugeren ist die Kathode, auf dem des äusseren die Anode ausgebreitet. Der Strom wird zu den Elektroden mittelst in sie tauchender Platindrähte geleitet, die von der Flüssigkeit durch übergeschobene Glasröhren iso-

liert sind. Wenn die ammoniakalische Lösung der Silberverbindungen auf die Elektroden gegossen wird, trübt sie sich; daher wird dann sofort der Strom geschlossen. Seine anfängliche Stärke beträgt einige Zehntel Amp., das Gewicht des verwendeten Silbersulfats bis 10 g.

Durch die Elektrolyse bildet sich auf der Anode eine teils dunkler, teils heller grau gefärbte Rinde, während sich an der Kathode Silber ausscheidet, das sich mit dem Quecksilber amalgamiert. Dabei nimmt der Widerstand des Elektrolyten allmählig sehr zu. Ist nur noch sehr wenig Silber in der Flüssigkeit enthalten, so tritt an der Kathode auch Ammoniumamalgam auf. Die Gasentwicklung bei der Elektrolyse, die jedenfalls von Wasserstoff und Sauerstoff herrührt, ist nur gering. Damit der Vorgang ohne Störung verläuft, ist dafür zu sorgen, dass das Quecksilber der Elektroden stets in grossem Ueberschuss vorhanden bleibt. Als ich die Stromstärke auf einige Amp. steigerte, fanden in der Zersetzungszelle Detonationen statt, die die Durchführung des Versuches hinderten.

Nach vollständiger Ausscheidung des Silbers wird der Strom unterbrochen. Wird dann sogleich ein grösserer Teil der elektrolysierten Flüssigkeit abgehoben, mit Salzsäure in geringem Ueberschusse und viel Bariumchlorid versetzt, so zeigt er auch bei längerem Stehen durchaus keine Reaktion auf Schwefelsäure, wenn das verwendete Silberoxyd vollständig ausgewaschen war. Enthält es aber Kaliumhydrat, so kann wie es scheint die Flüssigkeit durch die Elektrolyse nicht vollständig von Schwefelsäure befreit werden.

Bleibt die elektrolysierte Flüssigkeit nach Oeffnung des Stromes längere Zeit mit der an der Anode entstandenen Masse in Berührung, so giebt sie, mit Salzsäure im Ueberschusse und Bariumchlorid versetzt, einen weissen Niederschlag,* auch wenn sie unmittelbar nach der Stromunterbrechung durchaus nicht darauf reagierte. Ob dieser Niederschlag Bariumsulfat oder ein derartiger Körper ist, wie er weiter unten (S. 82, Sp. 2, Z. 15 v. o. ff.) zu erwähnen sein wird, muss vorläufig dahin gestellt bleiben; jedenfalls aber findet allmählich eine Umbildung statt.

Die an der Anode erhaltene graue Masse färbt sich mit Salpetersäure erhitzt weiss, ist aber weder in der verdünnten noch in der konzentrierten Säure merklich löslich.

Wird sie mit einem Teil der elektrolysierten Flüssigkeit in einer schwer schmelzbaren Retorte zur Trockne eingedampft und dann stark geglüht, so verdampft Quecksilber aus ihr und es hinterbleibt eine braungelbe Masse, die bei fortgesetztem Glühen schmilzt. Werden die bei dem Eindampfen und Glühen aus der Retorte entweichenden Dämpfe durch eine Kühlvorrichtung verflüssigt, aufgefangen und mit Salzsäure im Ueberschusse und Bariumchlorid versetzt, so geben sie keine Schwefelsäure-Reaktion; auch nicht, wenn die Flüssigkeit, um etwa vorhandene niedrigere Oxydationsstufen des Schwefels in Schwefelsäure überzuführen, mit Kaliumchlorat versetzt und bis zur Verjagung des freien Chlor erhitzt wird.

Indem ich mir eine weitere Erörterung über die Natur der durch die vorliegende Elektrolyse gewonnenen Körper vorbehalte, beschränke ich mich für jetzt darauf, zwei Punkte festzustellen. Erstens, aus ihnen ist nach ihrer im Folgenden beschriebenen Behandlung ein wesentlicher Teil des Schwefels verschwunden, der ursprünglich in der ammoniakalischen Lösung der Silbersalze enthalten war, ohne dass er durch Verdampfen oder auf andere Weise verloren gegangen sein kann, und zweitens, aus ihnen ist ein neuer, in bekannte nicht zerlegbarer Körper abzuscheiden.

Nach Unterbrechung des Stromes wird der gesamte Inhalt der Zersetzungszelle — die Flüssigkeit sowie die Quecksilberelektroden — in eine Porzellanschale gebracht und mit Ammon nachgespült. Letztere enthält dann, von Wasserstoff und Sauerstoff abgesehen, vollständig die letzten Bestandteile der elektrolysierten Flüssigkeit, aber anders angeordnet als vor der Elektrolyse. Der Inhalt der Schale wird im Wasserbade zur Trockne eingedampft und das Quecksilber grösstenteils durch ein Filter mit seiner Oeffnung abgegossen. Was dabei etwa von der übrigen Masse auf das Filter gelangt, ist leicht durch Reiben desselben in die Schale zurückzubringen. Diese wird nun stärker erhitzt, bis die in ihr befindliche Masse, die auch Silberamalgam enthält, eine etwa graubraune Farbe annimmt. Eine Verflüchtigung von Schwefel ist dabei, und bei dem vorhergehenden Eindampfen nach dem oben (dies. Spalte Z. 1 ff.) angegebenen Versuche nicht zu befürchten. Die so erhaltene Masse wird einer Art von Verbrennung unterworfen, indem sie, mit Silbernitrat und fein verteiltem Silber gemischt, in einem schwer schmelzbaren Glasrohre mit hindurchgeleitetem Sauerstoffe geglüht wird. Auf 1 Teil der braunen Masse verwende ich 6 Teile Silbernitrat und 15 Teile

Silber. Die Mischung der Körper nnd ihre Einbringung in das einerseits ausgezogene und umgebogene Rohr geschieht ähulich wie bei der Elementaranalyse Dessen nicht ausgezogenes Ende wird mittelst eines Korkes luftdicht in einen Vorstoss eingesetzt, der in ein etwa 40 cm langes rechtwinklig umgebogenes Gasleitungsrohr ausläuft. Letzteres taucht während des Versuches 20—30 cm tief in vorgelegtes Wasser. Um den starken Druck zu vermindern, den die Gase beim Hindurchgehen durch eine so lange Wasserschicht zu überwinden haben, befindet sie sich in einem einerseits zugeschmolzenen Glasrohre, das so gestellt ist, dass es mit der Horizontalen einen sehr spitzen Winkel bildet

Das Erhitzen des Rohres im Verbrennungsofen geschieht sehr langsam und allmählich in der Weise, dass, von dem ausgezogenen Ende beginnend, nach einander kurze Stücke desselben zum Glühen gebracht werden, bis das ganze Rohr, soweit es die Silbermischung enthält, glüht, während aus einem Gasometer durch Kalilange gereinigter und durch Chlorkalcium getrockneter Sauerstoff sehr langsam hindurch geleitet wird. Dabei entweichen ausser Untersalpetersäure weisse Dämpfe, die durch die lange vorgelegte Wasserschicht selbst beim langsamsten Hindurchleiten nur schwierig nnd nicht ganz vollständig absorhiert werden. Auch Kalilange wirkt anscheinend nicht stärker auf sie ein. Nach vollständigem Aufhören der Dampfentwickelung wird die Erhitzung beendigt.

Ich will nun zuerst die Untersuchung der im Verbrennungsrohre zurückgebliebenen Körper, dann die des vorgelegten Wassers angeben.

1. Der Inhalt des Verbrennungsrohres. Er hesteht aus einer gesinterten, das verwendete Silber enthaltenden Masse und aus einem Sublimat, das sich an den kälteren Teilen des Glases abgesetzt hat. Ueber das Sublimat genügt es hier zu bemerken, dass es quecksilberhaltig, teils rot, teils gelb, zuweilen auch teilweise grün gefärbt ist und sich, mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, vollständig löst. Die Lösung giebt mit Bariumnitrat keine Schwefelsäure-Reaktion.

Die silberhaltige Masse haftet stark am Glase, lässt sich jedoch grossenteils davon ablösen Letzteres ist da, wo sie sich befindet, etwas angegriffen; dagegen wurde es sehr stark angegriffen, als ich bei einem Versuche 1 Teil der graubraunen Masse mit ca. 25 Teilen Silbernitrat ohne Zusatz von Silber glühte. Für das Folgende ist übrigens die Ablösung der Masse vom Glase nicht notwendig. Sie wird vollständig nnd mit den nach Zersprengung des Rohres etwa daran haftenden Glasscherben in starke Salpetersäure eingetragen und damit erhitzt, wodurch sie sich bis auf Glas und eine kleine Menge schwärzlicher Flocken löst, die vollständig ausgewaschen werden. Mit Kaliumhydrat geschmolzen, geben sie eine in verdünnter Salpetersäure lösliche Schmelze, die schwefelsäurefrei ist.

Die salpetersaure Lösung nebst dem zum Auswaschen des Ungelösten verwendeten, eingedampften Wasser wird mit Bariumnitrat im Ueberschusse versetzt, und ein in der Flüssigkeit etwa vorhandener grosser Ueberschuss von Salpetersäure durch Verdampfen verjagt. Hierdurch fällt ein Niederschlag, der seinem Aussehen nach kaum von Bariumsulfat zu unterscheiden ist, sich aber langsamer als letzteres bildet. Seine vollständige Entwickelung kann Tage erfordern. Er wird wie Bariumsulfat ausgewaschen und im Platintiegel geglüht und stellt dann eine teils schwärzlich, teils hell und dunkel braun gefärbte, zum Teil gesinterte Masse dar. Durch Befeuchten mit Salpetersäure und erneutes Glühen wird seine Färbung nicht verändert. Wird der geglühte Niederschlag zuerst mit heissem salzsäurehaltigem, darauf mit reinem Wasser vollständig ausgewaschen, und nochmals geglüht, so behält er seine braune Färbung, aber sein Gewicht nimmt ab. Durch Wiederholung des Verfahrens verliert er wiederum an Gewicht, ohne die weisse Farbe des Bariumsulfats anzunehmen, vielmehr wird er allmählich gleichmässig braun. Bei einem Versuche betrug die zweimalige Gewichtsabnahme r. je 3 Prc., bei einem andern war sie noch grösser.

Die Flüssigkeit, die von dem Niederschlage, den Bariumnitrat bewirkte, abfiltriert ist, wird mit Salzsäure im Ueberschusse versetzt, von dem dadurch gefällten Chlorsilber klar abgegossen und nebst dem Wasser, das zu wiederholtem Auswaschen des letzteren verwendet war, in einer Porzellanschale zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird darin, ohne ihn zu glühen, weiter erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Enthielt die salpetersaure Lösung Kieselsäure, so ist diese nunmehr unlöslich geworden. Der nun teilweise braun gefärbte Rückstand wird mit Wasser

ausgewaschen, das darin Ungelöste in sehr verdünnter heisser Salzsäure gelöst, nach dem Erkalten filtriert, nochmals zur Trockne eingedampft und im Reduktionstiegel mit Wasserstoff stark geglüht.

So wird ein grauschwarzes, ungeschmolzenes, nicht glänzendes Pulver erhalten. Dasselbe ist in starker und verdünnter Salpetersäure unlöslich und kann durch Auskochen damit von Eisen und Spuren von Kupfer, wenn letztere etwa aus dem Silber in es gelangt sind, befreit werden.

Mit Königswasser erhitzt. löst sich die Substanz zu einer gelben Flüssigkeit auf.

In der schwach sauren Lösung bringt ein Ueberschuss von Schwefelwasserstoff einen bald heller, bald dunkler braunen Niederschlag hervor. In sehr verdünnten Lösungen bewirkt er nur eine braune Färbung, durch Erwärmen scheidet sich auch dann allmählich der Niederschlag aus. Enthält die Lösung einen starken Ueberschuss von Säure, so ist dieser grossenteils durch Ammon zu neutralisieren. Der Niederschlag ist in Ammoniumsulfid nicht unlöslich, doch ist sein Verhalten dagegen, so viel ich bis jetzt gesehen habe, sich nicht immer gleich. Wird er ausgewaschen, getrocknet und an der Luft geglüht, so verbrennt Schwefel und es bleibt wiederum die grauschwarze Substanz zurück. Im Porzellantiegel mit trocknem Chlor geglüht, zerfällt die Substanz in einen flüchtigen und einen nichtflüchtigen Teil.

Der erstere setzt sich an den kälteren Stellen des Tiegels als ein hellroter Beschlag an, der bei stärkerem Erhitzen verdampft und die Flamme des Bunsenbrenners hellblau färbt. Der letztere ist ungeschmolzen und grauschwarz wie die ursprüngliche Substanz, bleibt aber beim Erhitzen mit starkem Königswasser ungelöst. Mit Kaliumhydrat im Silbertiegel geschmolzen, giebt er eine in verdünnten Säuren lösliche Schmelze.

Die hier beschriebene Substanz gehört zu den Körpern, die aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fallen.

Von einer grossen Anzahl derselben ist sie dadurch zu trennen, dass sie, in Wasserstoff geglüht, nicht flüchtig und nicht schmelzbar und in Salpetersäure unlöslich ist. Von den nur in Königswasser löslichen Körpern derselben Gruppe unterscheidet sie sich, von anderem abgesehen, durch ihr Verhalten gegen Chlor. Die Substanz ist also neu und in bekannte Körper nicht zu zerlegen.

Für die tiefere Einsicht in ihre Natur wird namentlich ihr Verhalten gegen Chlor wichtig sein.

Eine Gewichtsangabe erfolgt unten.

2. Das vorgelegte Wasser. Wenn bei dem Glühen des im Verbrennungsrohre Enthaltenen Schwefelverbindungen entwichen. so mussten sie durch die darin überschüssig vorhandenen, stark oxydierenden Gase verbrannt werden und in dem vorgelegten Wasser Schwefelsäure zu finden sein. Zur Prüfung darauf wurde es mit Bariumnitrat versetzt und zum Sieden erhitzt, bis die von ihm aufgenommenen Stickstoffverbindungen grösstenteils verjagt waren; es gab dann keine Schwefelsäure-Reaktion und blieb völlig klar.

Wird dieser Flüssigkeit Ammon im Ueberschusse zugesetzt, so fällt kein Niederschlag, aber durch Hinzufügen von Ammoniumsulfid scheidet sich schwarzes Schwefelquecksilber aus. Die von ihm abfiltrierte Flüssigkeit wird mit viel Kaliumhydrat (m. Alcoh. ger.) erwärmt. Hierdurch fällt ein grüner, flockiger, bariumhaltiger Niederschlag, der vollständig ausgewaschen und in verdünnter Salzsäure gelöst wird. Die, wenn nicht zu verdünnt, gelbe Lösung wird in einer Porzellanschale zur Trockne eingedampft, und der Rückstand erhitzt, bis keine Dämpfe entweichen. Mit Wasser behandelt, hinterlässt er darin unlösliche grauschwarze Flocken, die ausgewaschen und getrocknet werden. An der Luft geglüht, färben sie sich hellbraun, darauf in Wasserstoff geglüht, werden sie wiederum grauschwarz. Mit Königswasser erhitzt lösen sie sich, doch nicht immer vollständig. Die Lösung verhält sich gegen Schwefelwasserstoff wie die der vorher beschriebenen Substanz. Der durch Fällung mit Schwefelwasserstoff und Glühen des Niederschlages an der Luft erhaltene Körper giebt mit Chlor ebenfalls eine flüchtige Verbindung; ich halte ihn daher für chemisch identisch mit jener Substanz.

Aus den vorstehend angeführten Thatsachen ergiebt sich Folgendes.

Der braune bariumhaltige Körper (S. 82, Spalte 2, Z. 15 v. o. ff.) war jedenfalls nicht reines Bariumsulfat; seine allmählich gleichmässiger werdende Färbung wies vielmehr darauf hin, dass er eine neue Bariumverbindung enthält. Eine obere

Grenze für seinen Schwefelgehalt wird bestimmt, wenn man ihn als reines Bariumsulfat berechnet, da schwefelreichere Verbindungen unter den gegebenen Bedingungen nicht bestehen können. Sein Gewicht betrug nun bei wiederholten Versuchen 20 Prc. weniger als das des Bariumsulfates, das dem ursprünglich verwendeten Silbersulfate äquivalent ist, folglich fehlen jedenfalls über 20 Prc. Schwefel des Silbersulfates. Diese waren, wie nachgewiesen, weder in den anderen im Verlaufe des Versuches dargestellten Körpern vorhanden, noch waren sie aus ihnen durch Verdampfen oder in anderer Weise entwichen. Also muss bei dem vorliegenden Versuche Schwefel chemisch zerlegt worden sein, und es ist ein Aequivalent für ihn zu suchen. Letzteres kann ausser in gasförmigen Körpern nur in der oben (S. 83, Sp. 1, Z. 6 v. o. ff.) beschriebenen neuen Substanz bestehen, die somit ein Zersetzungsprodukt des Schwefels ist.

Deren einer Teil wurde aus den nicht flüchtigen Oxydationsprodukten, der andere aus den flüchtigen in die Vorlage übergegangenen Körpern abgeschieden; das Gesamtgewicht beider betrug r. 14 Prc. des im verwendeten Silbersulfate enthaltenen Schwefels, wovon mehr als die Hälfte auf den ersten Teil kam.

Ueber die übrigen Bestandteile des Schwefels will ich diesmal meine Meinung nicht äussern und gehe auch nicht näher auf Versuche ein, wobei ich auf eine Körpermischung gleich der, die im Sauerstoffe geglüht wurde, Chlor einwirken liess. Ich erhielt auch dabei eine dem hier beschriebenen Zersetzungsprodukte des Schwefels gleiche Substanz. Durch die Einführung des Chlors werden aber die Versuche im Prinzip nicht so einfach wie die oben angegebenen.

Die allgemeinen elektrolytischen Erörterungen, die hier auf die Lösung von Silbersulfat und -Oxyd in Ammoniak angewendet wurden, gelten offenbar auch für analoge Lösungen, worin das Sulfat durch andere Salze ersetzt ist, so dass sie der Untersuchung ein weites Gebiet eröffnen. Versuche, die ich mit einer so geänderten Kombination bereits begonnen habe, hoffe ich demnächst mitzuteilen.

(Ein zweiter Artikel folgt.)

Eine neue Methode, um Zinkplatten und Zinkzylinder mit einem spiegelblanken und haltbaren Ueberzug von metallischem Quecksilber zu versehen.

Von

G. Oppermann, Ostorf bei Schwerin i. M.

Zum Verquicken der Zinkzylinder galvanischer Elemente eignet sich nachstehende Mischung ganz ausgezeichnet gut. Man bereitet sich eine ziemlich konzentrierte Lösung von neutralem, schwefelsaurem Quecksilberoxyd in Wasser, unter Zusatz von soviel reiner Schwefelsäure, als davon gerade zur völligen Lösung des Quecksilbersalzes erforderlich ist.

Von dieser Lösung vermischt man einen aliquoten Teil (etwa so viel, wie man ungefähr gerade gebrauchen will) mit so viel Oxalsäure-Lösung (von der Stärke der Normal-Lösung), dass ein dünner, weisslichgrauer Brei entsteht. Diesem Brei fügt man nach Bedarf noch ein wenig Salmiak (Chlorammonium) bei und pinselt damit die Zinke wiederholt an. Reibt man dann mittelst eines Schwammes oder Lappens die Zinke tüchtig ab und wiederholt event. noch einige Male den Anstrich, so erhält man augenblicklich den schönsten Spiegelglanz von metallischem Quecksilber auf den Zinken.

Hierzu eignen sich sowohl neue, wie auch alte Zinkplatten und Zinkzylinder; selbst wenn solche schon recht rauh sind, nehmen sie überall den Ueberzug leicht an und erhalten noch hohen Glanz.

Wichtiger als das schöne Aussehen ist aber, dass so verquickte Zinke bedeutend widerstandsfähiger gegen Säuren und Salzlösungen sind, als andere, und daher dem Angriffe derselben viel länger widerstehen, wenn sie in Salzlösungen oder Säuremischungen eingestellt werden.

Zum Schluss kann man die verquickten Zinkgegenstände mit sehr verdünnter Schwefelsäure und zuletzt wiederholt mit Wasser abspülen. Wenn dieselben nicht gleich gebraucht werden sollen, müssen sie mit alten Lappen trocken gerieben werden.

Referate.

Erhitzungsphänomen, welches der elektrische Strom an der Berührungsstelle einer Flüssigkeit mit einem festen Körper erzeugt. Paul Hoho. (Lum. él. 1894. Bd. 52. 113.)

Eine der sonderbarsten Wirkungen, welche der elektrische Strom hervorbringt, wenn er

unter besonderen Bedingungen von einem festen Körper in eine Flüssigkeit übergeht, besteht in der Hervorbringung starker Erhitzung und leuchtender Phänomene. Wird unter solchen Bedingungen ein Metallstab in eine Flüssigkeit eingetaucht, so bemerkt man zuerst eine mehr oder weniger lebhafte Lichterscheinung um den Stab, dann eine Wärmeentwickelung, welche ihn mehr oder weniger erhitzt und ihn selbst in kürzester Zeit zum Schmelzen bringen kann. Diese Beobachtung wurde von jedem gemacht, der Ströme von einigen Hundert Volt in Flüssigkeiten leitete, die ersten waren wohl Davy, Hare, Mackrell, Fizeau und Foucault, Grove, Gassiot, de la Rive, Wartmann, Despretz, Quet, Maas, van der Willigen etc. Diese Physiker erwähnen einfach, dass, wenn man Metalldrähte von sehr geringem Durchmesser, z. B. $^1/_{10}$ mm in Flüssigkeiten taucht und einen Strom durchleitet, der eingetauchte Teil dieser Drähte unter Umständen leuchtend wird, welches Leuchten von einer den Draht umgebenden Schicht herzurühren scheint.

Erst Planté machte methodische und umfassende Versuche über diese Sache, da ihm durch seine Secundärelemente Ströme von grosser Spannung und grosser Stromstärke zur Verfügung standen. Er gab auch zuerst eine Erklärung dieses Phänomens wie folgt. Die leuchtende Schicht um den Metalldraht ist nichts anders als eine Hülle von glühendem Gas, welches sich um die Elektrode bildet, vermischt mit dem glühenden Dampf der Flüssigkeit des Apparates. Infolge der hohen Temperatur wird das Wasser teilweise zersetzt, so dass Wasserstoff, Sauerstoff und Dampf von Schwefelsäure (wenn das Wasser damit angesäuert war) auftritt. Auch Stickstoff aus der in der Flüssigkeit aufgelösten Luft wird mit einzuschliessen sein.

Leider beschränkt sich Planté bei der Beschreibung seiner Versuche darauf, die Anzahl der angewendeten Sekundärelemente anzugeben, was unglücklicher Weise die Bedingungen nicht präcisiert, da die an den Enden des Apparats erforderlichen Spannungen unbekannt sind, welche nicht nur von der Anzahl der Elemente und deren elektromotorischer Kraft, sondern auch vom Widerstand der Säule, des Stromkreises, von der Stromstärke u. s. w. abhängen.

Uebrigens ist Planté nicht dabei stehen geblieben, die Erscheinungen zu studieren, welche bei der Berührung von Flüssigkeiten und festen eingetauchten Körpern unter dem Einfluss hochgespannter Ströme auftreten, er breitet sich auch auf die Erscheinungen an der Oberfläche von Flüssigkeiten und Flüssigkeitssäulen aus. Indem er die Anzahl seiner Sekundärelemente auf 800 vermehrte, was bei offenem Strome einer Spannung von etwa 1600 Volt entspricht, erzeugt er leuchtende Flüssigkeitskugeln, kugelförmige Flammen oder Feuerkugeln, sprühende elektrische Funken, Garben von Wasserkugeln, die elektrische Springflut etc. Das Interesse an solchen Experimenten wird besonders erhöht durch die frappante Aehnlichkeit, welche einige dieser Erscheinungen mit solchen, wie sie der Blitz erzeugt, gemein haben. Darauf hat Planté auch seine Theorie über den Kugelblitz gegründet.

In einer neuern Arbeit (1880) schreibt Slouginoff die Bildung der leuchtenden Hüllen einer Reihe von äusserst raschen Entladungen zwischen Flüssigkeit und Elektrode zu.

Um dieselbe Zeit (1881) hat Colley, um sich Rechenschaft über die Zusammensetzung der Hülle zu geben, das Spektrum des am negativen Pol erzeugten Lichtes studiert und gezeigt, dass es die Linien des Wasserstoffes, des Metalles der Elektrode (Platin oder Silber) und des elektropositiven Bestandteils des Elektrolyten (Schwefelsäure, Natriumchlorid, Lithiumchlorid) enthält.

Bis hierher sind zahlenmässige Angaben unterlassen. Im Jahre 1889 wurde von Kolle und Chassagny die Erscheinung an einem Platindraht von $^1/_4$ mm Durchmesser, welcher in verdünnte Schwefelsäure tauchte, studiert; dieselben haben einige der experimentellen Bedingungen genauer angegeben, so über das Potentialgefälle in der leuchtenden Hülle und die Grösse des Stromes.

Im Anfang des Jahres 1890 studierten E. Lagrange und der Verfasser von neuem diese Erscheinung, um in ihre Ursache zu dringen und verfolgten den Gang derselben, von der sie mehrere Phasen unterscheiden konnten.

Sie verwandten einen in einem Gefässe befindlichen Elektrolyten irgend welcher Art, der durch eine Elektrode von grosser Oberfläche mit dem negativen oder positiven Pol einer Elektricitätsquelle verbunden war. In diesen Elektrolyten war ein leitender Körper von verhältnismässig geringen Dimensionen eingetaucht und mit dem andern Pol verbunden. Wenn man nun die elektromotorische Kraft der Elektrizitätsquelle nach und nach erhöht, kann man die folgenden Phasen der elektrischen Aeusserung bemerken:

1. Solange die elektromotorische Kraft der E.-Quelle etwas über der Gegen-elektromotorischen Kraft des Elektrolyten bleibt, treten die gewöhnlichen Erscheinungen der Elektrolyse auf. Erhöht man die elektromotorische Kraft (E.M.K.), so wird das Potentialgefälle namentlich an der kleinen Elektrode erhöht, der Strom und damit die Gasentwicklung werden stärker.

2. Bei weiterer Erhöhung der E.M.K. bemerkt man in einem bestimmten Moment an der kleinen Elektrode ein Knistern, die Flüssigkeit scheint um diese Elektrode herum in Wallung zu geraten, sie hebt sich förmlich unter derselben aus, der unmittelbare Kontakt wird gestört, die Stromstärke variiert gleichzeitig mit diesen Unterbrechungen. (Periode instable.)

3. Man bemerkt mit Unterbrechungen die Erzeugung leuchtender Punkte zwischen Elektrode und Flüssigkeit und einen fortwährend veränderlichen Strom.

4. In dem Maasse als die E.M.K. wächst, vermehren sich diese leuchtenden Punkte, bis sie eine leuchtende Hülle bilden, deren Farbe von der Natur der Elektrode, des Elektrolyten und der E.M.K. abhängt. Die Erzeugung dieser Hülle wird von einem schwachen, regelmässigen Sausen begleitet, die Stromstärke wird konstant und sehr gering, ebenso die Gasentwicklung. Mit weiterer Erhöhung der E.M.K. wird die Erscheinung immer deutlicher und beständiger, der eingetauchte Körper er-

bitzt sich, wird glühend und schmilzt schiesslich ab. Diese Elektrode nennt Hoho die aktive Elektrode. Am schönsten ist die Erscheinung, wenn die Elektrode negativ ist, aber weniger ausgeprägt und unbeständiger, wenn sie positiv ist.

Die E M K. des zur Hervorrufung der ersten Erscheinung dieses Leuchtphänomons nötigen Stromes hängt in erster Linie von der Natur des Elektrolyten ab und namentlich von dem spez. Widerstand desselben, so kann sie schon bei 10 Volt, aber auch erst bei einigen hundert Volt eintreten Die Natur der aktiven Elektrode scheint keinen weiteren Einfluss zu haben, wohl aber die Form und noch mehr die Grösse derselben.

Die Stromstärke, die mit der Erhöhung der E.M.K. konstanter wird, erhöht sich nach einem Gesetz, welches aber von den Verfassern nicht festgestellt werden konnte. Sie wächst mit der Grösse der Oberfläche proportional und hängt natürlich auch vom spez. Widerstand des Elektrolyten ab Ist die aktive Elektrode positiv, so ist die Stromstärke grösser, als wenn die Elektrode negativ ist.

Dieselben vorbeschriebenen Erscheinungen wurden bei der Anwendung von Wechselströmen gemacht, dabei traten bemerkenswerte Eigentümlichkeiten ein, so besonders in Bezug auf die Polwechselzahl.

Das Charakteristische dieser Erscheinung besteht nach dem Verfasser in dem anormalen sehr beträchtlichen Widerstand der leuchtenden Hülle Diese leuchtende Hülle ist aber bei der negativen Elektrode nichts andres als eine Gashülle, bestehend aus Wasserstoff und den Dämpfen der Flüssigkeit, in welcher sich Teile des Metalles des Elektrolyten wie der Elektrode finden, ähnlich ist es bei der positiven Elektrode, nur ist hier Sauerstoff der Hauptbestandteil.

Im Anschluss hieran führt Verfasser noch einige Arbeiten von Franz Richarz (Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 39 67 u 201), C. Fromme (Bd. 29. 187) und von Koch und Wüllner (Bd. 45. 473 u. 759) ausführlicher an, welche auch dieses Phänomen behandeln.

In einer weitern Abhandlung in Lum. él. 1894. Bd. 51. 165 teilt Hoho noch weiteres mit.

Aus den Erklärungen über dieses Phänomen folgt, dass dasselbe leichter entsteht und fortbesteht, wenn die Elektrode und der Elektrolyt höhere Temperatur besitzen. Ist ferner ein Teil der eingetauchten Oberfläche durch einen isolierenden Ueberzug von dem Uebergang des Stromes geschützt, so tritt das Phänomen an dieser Stelle nicht ein, so dass man die Erhitzung ganz nach Belieben lokalisieren kann.

Die durch dieses Verfahren zu erzeugende Hitze ist nach dem Verfasser eigentlich eine unbegrenzte, nur die zur Erzeugung des Stromes nötigen Elektricitätsquellen können beschränkend auftreten. Durch diese Hitze können aber neben der elektrolytischen Aktion unter bestimmten Bedingungen auch chemische Reaktionen eintreten, welche durch die ganz ausserordentlichen Hitzegrade mit besonderer Energie vor sich gehen können.

Ein Beispiel von der ausserordentlich raschen Erhitzung ist das, bei welchem Stahl an der Oberfläche gehärtet wurde. Durch dieses Verfahren erhitzt, wird der Stahlstab an seiner Oberfläche schon glühend sein, bevor das Innere auch nur warm geworden ist. Wird der Strom dann unterbrochen, so kommt der Stahlstab in direkte Berührung mit der kalten Flüssigkeit, er wird gehärtet und zwar nur an der erhitzten Oberfläche. Die Dicke der gehärteten Schicht hängt natürlich von der Stärke des Stromes und der Zeitdauer des Durchganges ab. Auch verschiedene Härtegrade lassen sich an ein und demselben Stahlstück erreichen.

Verfasser wendet sich ferner gegen einen in Electrical World erschienenen Artikel von Jules Neher, der das Auftreten dieses Phänomens mit einer elektrischen Entladung ähnlich der des elektrischen Bogens erklärt, und zur Stütze dieser Meinung ein Experiment anführt, nach welchem das Phänomen einzig und allein dann auftreten solle, wenn die aktive Elektrode bei Stromschluss eingetaucht wird. Dem gegenüber bemerkt Verfasser, dass auch ohne vorherigen Stromschluss die Erscheinung eintritt nur muss die E.M.K. etwas höher als im andern Falle genommen werden. Auch durch andere Versuche kann Hoho beweisen, dass seine Auffassung die richtige sein muss. Wird nämlich die Flüssigkeit bewegt, so wird die Hülle in ihrer Fortdauer gestört, ebenso, wenn ein Strahl dieser Flüssigkeit gegen die aktive Hülle gerichtet wird Bei geringerer Geschwindigkeit ist dies ohne bedeutenden Einfluss. bei höherer wird die Hülle zerrissen und das Phänomen tritt nur bei weiterer Erhöhung der E.M.K. wieder auf.

Experimentiert man mit Bädern von verschiedenen Temperaturen, so bemerkt man, dass mit der Erhöhung der Temperatur die Stromstärke sich vermindert, also der Widerstand der Elektrodenhülle sich vermehrt, im Gegensatz zu dem des Bades. Dies rührt davon her, dass in einem kalten Bad die Abkühlung der Hülle und die Condensation des in ihr enthaltenen Dampfes eine stärkere ist, so dass die Hülle geringere Dicke behält, während dieselbe im heissen Bad grösser werden muss. Wird die Flüssigkeit gegen 100° erhitzt, so wird durch die Erscheinung rasch Kochen derselben eintreten und damit die Hülle äusserst unbeständig werden, indem sie der entweichende Dampf zerstört.

Bei Bädern mit verschiedenen Flüssigkeiten treten auch bestimmte Unterschiede ein, so z B. ein mit einem wässerigen Bad gleich gut leitendes Bad aus Glycerin mit Pottasche erfordert eine geringere E.M.K. und eine geringere Stromstärke, während die Beständigkeit der Erscheinung noch grösser als im Wasser ist.

Ueber die praktische Anwendung seines Verfahrens hat Hoho keine näheren Angaben gemacht. Wir entnehmen der Zeitschrift Der Elektrotechniker 1894 Bd. 12. p. 535 noch kurz folgendes

Das in einem aus einer Pottaschelösung bestehenden Bade glühend gemachte Stück kann mit einem zweiten zusammengeschweisst worden, so dass diese einfache Vorrichtung ein Schweissfeuer ersetzt und zwar mit um so grösserer Oekonomie, als Energie nur während der kurzen Schweisszeit verbraucht wird.

Eine weitere Anwendung bildet das Härten von Werkzeugen aus Stahl Ist durch den Strom die richtige Härtehitze erzeugt, dann wird beim Unterbrechen des Stromes sofort

Abkühlung und Glashärten in der Flüssigkeit eintreten, bei weiterer Behandlung mit einem schwächer gespannten Strom kann man das Stück wieder bis zu beliebigem Grade anlassen. Auch kann man, wie schon ausgeführt, nur eine Oberflächenhärtung erzielen oder nur eine stellenweise Härtung, was von grosser Wichtigkeit für viele Industrieen sein dürfte.

Ausser einigen Vorzügen der Reinlichkeit und Rauchlosigkeit, die nicht zu unterschätzen sind, arbeitet das Verfahren aber auch sehr billig, so stellen sich die Gesammtkosten einer Schweissung von 10—40 mm im Durchmesser auf 7—15 Centimes, während eine Schweissung nach dem alten Verfahren für 10—25 mm 20 Centimes, für 25—40 mm 30 Centimes kostet. *—S.—*

Die Accumulatoren von Peyrusson. H. de Graffigny. (Lum. él 1894. Bd. 52. 221.)

Der grosse Uebelstand bei den gewöhnlich in Gebrauch befindlichen Accumulatoren besteht in ihrer Empfindlichkeit, welche die Elektriker zwingt, sie beständig mit der grössten Sorgfalt zu überwachen. In wenigen Stunden können sie durch zu rasche Ladungen, durch zu starke oder gänzliche Entladung, durch ein Versehen verdorben werden, indem Werfen der Platten, Kurzschlüsse oder Abfallen aktiver Masse eintreten kann.

Um das zu vermeiden, hat Peyrusson, Professor an der École de médecine et de pharmacie in Limoges einen neuen Accumulator, System Planté konstruiert, welcher eine Reihe Fehler der gewöhnlichen Systeme nicht besitzen soll (s. Fig. 1a).

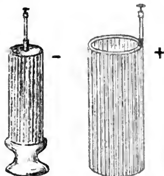


Fig. 1a.

Er besteht aus 3 Stücken:

1. einer positiven Elektrode, gebildet aus einem centralen starken Stab, welcher als Stromleiter dient und an welchem radial zahlreiche Bleiblätter von $^1/_2$ mm Durchmesser angelötet sind. Diese sind an ihrem oberen und unteren Ende durch eine Haube aus Blei festgemacht

2. einer negativen Elektrode, bestehend aus einem einzigen Bleiblatt von $^1/_2$ mm Dicke, welches gewellt und zum Cylinder aufgerollt ist. Die beiden Enden des Cylinders sind auch an Blei befestigt.

3. einem Steingutgefäss, welches die beiden Elektroden und mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser enthält.

Die positive Elektrode steht auf einem Untersatz von Porzellan, durch Gummibänder ist die darum befindliche negative Elektrode vor Berührung abgehalten, das Ganze ist mit einem Deckel geschlossen, der mit 2 Löchern für die Ableitungen versehen ist.

Der Accumulator Peyrusson gehört also zum Planté-Typus mit direkter Formation und besitzt deshalb alle Vorzüge dieser vor denen mit künstlicher Formation (Anwendung von Bleioxyden als Füllmasse). Allerdings erfordert diese Formation viel Zeit und ist darum teuer, Peyrusson aber glaubt, durch methodisches und längeres Laden mit Hilfe von durch Wasserkräften angetriebenen Dynamomaschinen eine Preiserhöhung hierdurch nicht herbeizuführen.

Bemerkenswert ist bei diesem Accumulator noch die geringe Dicke seiner Blättchen, welche aber vollständig genügt, da nur ein geringer Teil des verwendeten Bleis durch chemische Aktion ausgenutzt wird.

Durch die angewandte Konstruktion sind Kurzschlüsse ausgeschlossen, es ist daher der Unterhalt des Accumulators viel einfacher, ebenso wie die Montierung und Demontierung im Gegensatz zu den Accumulatoren mit zahlreichen Platten.

Die Kapacität, auf das Kilogramm Plattengewicht bezogen, ist Dank der äusserst geringen Dicke der Blätter und infolge der grossen Oberfläche, welche an der chemischen Aktion teilnimmt, eine viel grössere, als bei den gewöhnlichen Accumulatoren. Der Erfinder garantiert eine Kapacität von 40 Amp.-Stunden pro Quadratmeter der aktiven Oberfläche, was einer Kapacität von 12—15 Amp.-Std. pro Kilo Plattengewicht entspricht.

Da Kurzschlüsse ausgeschlossen sind, kann man Entladungen bis zu 5 und selbst 10 Amp. pro Kilo Plattengewicht ohne Gefahr für den Accumulator entnehmen. Allerdings sinkt dabei der Nutzeffekt, der normal 80 % beträgt, beträchtlich. Die Verhältnisse der elektromotorischen Kraft bei Ladung und Entladung sind dieselben wie bei den anderen Systemen. *M. Kr.*

Darstellung verschiedener Mineralfarben durch Elektrolyse, (Lum él. Bd. 52, 1894 376).

Scheele's Grün. In ein Bad, welches mit einer 8%igen Lösung von schwefelsaurem Natron gefüllt ist, bringt man Platten aus Kupfer und leitet den Strom durch. Das Bad wird durch eine Dampfschlange erhitzt und in dasselbe ein mit arseniger Säure gefülltes Säckchen eingehängt. Durch die Wirkung des Stromes bildet sich an der negativen Elektrode Natriumhydroxyd welches die arsenige Säure nach und nach zu arsenigsaurem Natrium löst. Am positiven Pol entsteht dagegen Kupfersulfat, welches durch das arsenigsaure Salz als Scheele's Grün gefällt wird, während sich das ursprüngliche schwefelsaure Natron wieder zurückbildet. Man braucht also blos die Kupferplatten zu ersetzen und das Säckchen mit arseniger Säure gefüllt zu halten, um einen kontinuierlichen Betrieb zu bekommen.

Mitis Grün. Indem man die arsenige Säure durch Arsensäure ersetzt, erhält man nach obigem Verfahren das Arseniat des Kupfers

als Mitis Grün. Da die Arsensäure sehr löslich ist, gibt man von ihrer Lösung nach und nach ins Bad. Für 100 g Kupfer braucht man 100 g arsenige Säure zu Scheele's Grün und 125 g Arsensäure zu Mitis Grün. Eine Pferdekraftstunde löst 150 g Kupfer und bildet 200 bis 225 g Grün.

Kadmiumgelb. Wenn man eine Lösung von Kochsalz zwischen Elektroden aus Cadmium elektrolysiert und zugleich einen Strom von Schwefelwasserstoffgas einleitet, so erhält man Schwefelcadmium von je nach den Bedingungen der Elektrolyse verschiedenem Tone. Auf dieselbe Weise kann man Antimonzinnober erhalten, wenn man Antimonelektroden verwendet.

Zinnober. In ein Holzgefäss von 1 m Durchmesser und 2 m Höhe bringt man runde Platten, auf die man Quecksilber in der Dicke von 1 cm ausbreitet. Diese Platten sind mit dem positiven Pol der Dynamo verbunden. Am Boden des Gefässes befindet sich eine galvanisch verstählte Kupferplatte, welche als negativer Pol dient. Das Bad besteht aus einer Lösung von 8 % salpetersaurem Ammon und 8 % salpetersaurem Natron. Ein mit Löchern versehenes Schlangenrohr führt in die Flüssigkeit einen konstanten Strom von Schwefelwasserstoff, wodurch rotes Quecksilbersulfid ausgeschieden wird. Um das Einleiten des Gases zu umgehen, hat man auch ein Bad von folgender Zusammensetzung angewandt:

Wasser	100 l
Ammonsalpeter	4 kg
Natronsalpeter	4 kg
Schwefelnatrium	4 kg
Schwefel	4 kg

Es genügt, die Platten mit Quecksilber zu versehen und den verbrauchten Schwefel zu ersetzen, um einen Zinnober von sehr schöner Farbe zu bekommen.

Japanisches Rot. Diese Farbe ist ein mit Eosin gefärbter Lack aus Bleioxyd. Er kann auf ökonomische Weise elektrolytisch dargestellt werden, wenn man eine 10%ige Lösung von essigsaurem Natron mit Bleiplatten als Elektroden elektrolysiert und in das Bad eine Eosinlösung einfliessen lässt. Das Bleioxyd nimmt im Entstehungszustande das Eosin auf und bildet ein rotgefärbtes Pulver, das durch Decantation getrennt wird. Durch Variieren der Concentration der Eosinlösung kann man mehr oder weniger tiefe Farbentöne erzielen.

An Stelle des Eosins lassen sich auch andere geeignete Farben anwenden, z. B. Rhodamin. Ebenso kann man das Blei durch Zink ersetzen, man erhält dann Zinkoxydlacke.

Elektrolytische Fabrikation von Bleiweiss nach dem Verfahren von Ferranti-Noad. (Lum. él. 1894 Bd. 52. 327.)

Die zum Verfahren nötige Lösung von kohlensaurem Ammon wird bereitet, indem eine Lösung von Ammoniak durch die Pumpe P_2 (siehe Fig. 1—6) zu den Türmen T_1 und T_2 emporgepumpt wird, wo sie durch Cokes herabrieselt, während ein Kohlensäurestrom ihr entgegenkommt, der aus J durch R angesogen und emporgedrückt wird. Es entsteht dadurch eine Lösung von kohlensaurem Ammon, welche zur Umwandlung des durch Elektrolyse gewonnenen essigsauren Bleis in Bleiweiss dient. Das etwa aus den Türmen T_1 und T_2 entweichende Ammoniak wird in T_3 zurückgehalten, indem hier Schwefelsäure über Cokes herabrinnt.

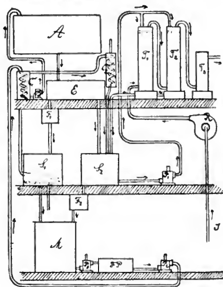


Fig. 1.

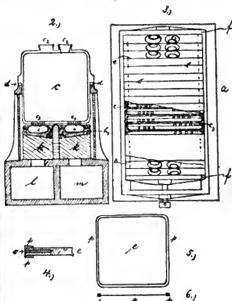


Fig. 2—6.

Die in den Elektrolyseuren E erhaltene Lösung von essigsaurem Blei wird durch F_1 filtriert, in S_1 durch ein Dampfrohr bis zum Sieden erhitzt und gelangt nach M, woselbst die Vermischung mit dem von S_2 kommenden kohlensauren Ammon erfolgt. Es entsteht Bleiweiss, welches von der Flüssigkeit durch die Filterpresse FP getrennt wird. Das Filtrat wird durch P_2 in den Heizkessel C_1 gedrückt, um Ammoniak und kohlensaures Ammon zu verflüchtigen, die sich in C_2 kondensieren, während das zurückbleibende essigsaure Ammon durch die Pumpe P_4 nach dem Reservoir A geschickt wird, welches den Elektrolyseur E versorgt.

Der Elektrolyseur a (s. Fig 3) hat die Form einer Filterpresse und besteht aus Bleiplatten c, die auf hölzernen Längsleisten d ruhen und durch Diaphragmen n aus dickem Pergament von einander getrennt sind. Die Diaphragmen sind an den Rändern gespalten (Fig. 4), um ein Kautschuckblättchen o einführen zu können, und mit zwei Streifen p p aus wasserdichter Leinwand eingefasst. (Fig. 5 und 6) Man erhält so vollkommen dichte Verbindungen und das Kautschuckblättchen o verhindert es, dass die Elektrolyse auch an den Rändern der Platten o erfolgt. Die ganze Säule der Platten befindet sich in einem eisernen Rahmen und endigt an jedem Ende mit einem isolierenden Fach f. Jeder durch eine Platte und ein Diaphragma gebildete Elektrodenraum hat 2 Oeffnungen, eine Eintrittsöffnung c_1 und Ablassöffnung c_2, die für die abwechselnden Elektrodenräume liegen wie Fig. 3 zeigt. Die Ablassöffnungen sind während der Operation durch dicke Kautschuckschläuche i i, Fig. 2 welche mit stark gepresstem Wasser gefüllt werden können, verschlossen. Diese Schläuche liegen in nm h_1 h_1 beweglichen Scharnieren h h, die durch Untersätze k k in ihrer Lage gehalten werden his zum Entleeren des Apparates. Dann zieht man sie weg, die Scharniere h h fallen herab und die Flüssigkeiten ergiessen sich in die Kanäle l u m.

Verwertung der Extraktion silberhaltigen Bleies oder Bleioxydes in der Ammoniaksoda-Industrie, von Lyte. (Lum. él. 1894. Bd. 52. 377.)

Die bei der Fabrikation der Ammoniaksoda sich ergebenden Abfälle von Chlorcalcium und Chlormagnesium werden durch eine Reihe von Verfahren wieder zu verwerten gesucht, indem man sie in Chlor und Kalk resp. Magnesia überführt. Dasselbe Problem lösen mit noch grösserem Vorteil die elektrolytischen Verfahren von Lyte, unter Anwendung silberhaltigen Bleis oder Bleioxyds.

Das Princip ist sehr einfach. Eine aus dem silberhaltigen Bleioxyd hergestellte Bleinitratlösung wird mit den abfallenden Mutterlaugen von Chlorcalcium und Chlormagnesium behandelt, wobei unlösliches Chlorblei und Chlorsilber ausfallen, während die Nitrate der alkalischen Erden in Lösung bleiben. Das getrocknete und geschmolzene Chlorblei wird in Gusseisengefässen elektrolysiert (siehe d. Zts. Heft 4 S. 69) und gibt ohne sekundäre Reaktion Blei und Chlor, erstes hält auch das vorhandene Silber.

Die Lösung der Nitrate wird abgedampft und die Salze durch Glühen zerlegt, sie gehen Kalk resp. Magnesia, welche wieder zur Regenerierung des Ammoniaks dienen, und Salpetergase, welche mit Bleioxyd und Wasser wieder Bleinitrat liefern. Es wird also die zum Prozess nötige Menge des Bleinitrats immer wieder gewonnen.

Wenn sich die Extraktion des Silbers aus gewissen Bleioxyden nicht lohnt, so kann man auch direkt mit denselben das Ammoniak regenerieren, man erhält dann wieder Bleichlorid, das man elektrolysiert.

Electrolyse des Wassers von Siemens-Obach. (Lum. él. 1894. Bd. 52. 378).

Zur Gewinnung von Sauerstoff und Wasserstoff durch Elektrolyse des Wassers verwenden Siemens & Obach folgenden Apparat. In einem gusseisernen Gefäss *a* (Fig. 7), das mit einer

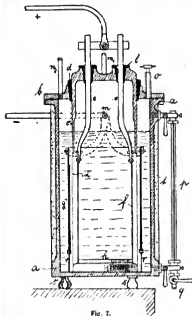


Fig. 7.

wärmeisolierenden Hülle *A* umgeben ist, steht auf einem Porzellanuntersatz *k* die positive Elektrode *f*, welche einen Cylinder aus Eisen vorstellt, der mit Eisenstäben *e e* zur Zuleitung des Stromes versehen ist. Die negative Elektrode *g* bildet ein zweiter Eisencylinder, welcher durch *i i* mit dem negativen Pol verbunden ist und zur Isolierung auf Erhöhungen *r r* steht. Zwischen beiden Elektroden befindet sich ein Cylinder aus Metallgewebe, der an einer Haube *c* befestigt ist und zur Trennung der Gase dient. Als Flüssigkeit dient eine Aetzalkalilösung; die entwickelten Gase Sauerstoff und Wasserstoff entweichen durch m_1 resp. n_1 während durch *o* das verbrauchte Wasser ersetzt wird. Das Niveau der Flüssigkeit wird an dem Rohr *p* beobachtet, durch *q* kann die Entleerung erfolgen. Der ganze Apparat steht auf isolierenden Füssen *s*. Seine Vorzüge sind grosse Dauerhaftigkeit und sehr geringer innerer Widerstand.

Ueber die Herstellung von Kaliumchlorat auf elektrolytischem Wege. Von **C. Haeussermann** u. **Wilh. Naschold** (Chem. Ztg. 1894. 857).

Nach den Arbeiten von Lidoch und Tichomirow, Hurter etc. und wie Haeussermann in Rich. Meyer's Jahrbuch der Chemie 1891. 1. 39 näher ausgeführt hat, entsteht das bei der Elektrolyse von wässerigen Chlorkaliumlösungen auftretende Hypochlorit resp. Chlorat durch sekundäre Reaktion, indem das Chlor auf eindiffundierendes Kali einwirkt. Genauere Angaben lagen bislang nicht vor, so dass Verfasser es unternahmen, einige Versuche über diese Frage anzustellen. Als Zersetzungsapparat diente ein Gefäss aus Schwarzblech, das zugleich als Kathode fungierte, mit einer Thonzelle aus Pukall'scher Masse; der Anodenraum fasste 0.5 l, der Kathodenraum 1 l. Gearbeitet wurde mit 5 Amp. Stromstärke, jeder Versuch dauerte 3 Stunden, sodass jeweils 15 Amp. Std. verbraucht wurden. Die Temperatur wurde durch Einstellen in ein Wasserbad reguliert und konnte bis auf 85° gebracht werden.

Vers. 1. Anoden- und Kathodenraum waren mit 10%iger Chlorkaliumlösung gefüllt, Temp. 15°. Anode Retortengraphit von 150 qcm wirksamer Oberfläche. Stromdichte pro qcm 0,033 Amp. Spannung 4,5 – 5 Volt. Versuchsergebnis 0,9 g $KClO_3$ = 8 % theoretisch.

Vers. 2. In den Anodenraum wurde nach und nach Kalilauge gegeben (100 g von 30%) aber so dass immer deutlich freies Chlor vorhanden war. 1 Amp. Std. lieferte 0,38 g $KClO_3$ = 50 % theor.

Vers. 3. Die vorher angegebene Menge Kalilauge wurde so einlaufen gelassen, dass die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagierte. Anode Platinblech von 210 qcm wirks. Oberfl. Stromdichte 0,024 Amp. Anfänglich entwickelt sich kein Gas, später Sauerstoff. Spannung 4 Volt 1 Amp. Std. lieferte 0,5 g $KClO_3$ = 67 % theoretisch.

Vers. 4. Kathodenflüssigkeit die gewöhnliche, Anodenraum gefüllt mit 30 g KaOH in 400 g Wasser. Spannung 6, 5,0, 5,5 Volt Flüssigkeit stark bleibend, 1 Amp. Std. liefert 0,25 g $KClO_3$.

Vers. 5. Anodenraum mit 10%iger Chlorkaliumlösung und 100 g 30 %iger Kalilauge beschickt. Ausbeute pro Amp Std. 0 41 g = 55 % theor.

Die weiteren Versuche, bei denen Stromdichte, Concentration des Elektrolyten und Temperaturverhältnisse erhöht wurden, ergaben wesentlich dasselbe Resultat, die Spannung aber betrug nur mehr 3,7—3,3 Volt. Es folgt also hieraus, dass beim Grossbetrieb concentrierte und auf 80° erwärmte Lösungen von Chlorkalium der Elektrolyse unterworfen werden müssen. Als Anode erscheint Platin am besten. Die zum Füllen des Anodenraums notwendige Kalilauge wird aus dem Kathodenraum gewonnen. Wichtig sind noch die Diaphragmen, dieselben müssen chlor- und alkalibeständig sein und nur geringen Widerstand haben.

Die Frage nach dem Grundgesetz der Elektrolyse. **O. Wiedeburg** (Zts. f. phys. Chem. 1894. Bd. 14 174.)

Ueber die Bedingungen der Einwirkung eines elektrischen Stromes auf einen Elektrolyten liegen zwei Ansichten im Streit. Die erste lautet: Für jede Lösung eines Elektrolyten von bestimmter Concentration und Temperatur zwischen Elektroden bestimmter Art existiert ein gewisser Wert der elektromotorischen Kraft, oberhalb dessen eine dauernde wahrnehmbare Zersetzung eintritt. Die bei der Electrolyse zu überwindende elektromotorische Kraft ergibt ein angenähertes Mass der nötigen Arbeit. Die zweite Ansicht besagt, dass auch schon unterhalb jenes Grenzwertes, ja im Grunde durch jede beliebig kleine elektromotorische Kraft eine wahrnehmbare Zersetzung erzielt werden kann. Allerdings ist besonders für Fälle, wo sich Gase entwickeln müssen, die Möglichkeit vorhanden, dass dieselben nicht wahrgenommen werden können, obgleich dennoch eine Zersetzung statthat, wie schon von Helmholtz nachgewiesen wurde.

Nach dieser zweiten Ansicht ist es also nicht angebracht, aus dem Nichtauftreten von Gasen oder sonstigen Zersetzungsprodukten auf eine noch nicht eingetretene Zersetzung zu schliessen.

Berthelot berechnet aus den Wärmetönungen der bei der Elektrolyse eintretenden chemischen Vorgänge den betreffenden Wert der elektromotorischen Kraft und findet dann bei seinen Versuchen die vorausgesagte Zahl. Dies mag sein. aber damit ist noch kein Beweis erbracht, dass die Zersetzung unterhalb jener Grösse der E. M. K. nicht auch eintreten könnte.

Auf einem andern Wege bestimmte Pellat (Compt rend 108. 1238) den Zersetzungspunkt. Er schaltete in den Stromkreis mit dem Elektrolyten zugleich ein Galvanometer und beobachtete die Ausschläge, welche die successiv erhöhte E. M. K. hervorbrachte. Im Anfang sind diese den dauernden Strom messenden Ausschläge sehr klein, um dann von einer gewissen Höhe der E. M. K. an unverhältnismässig viel schneller anzuwachsen. Diesen Wert hält Pellat für den Zersetzungspunkt und ebenso hat Le Blanc seine Untersuchung geführt.

Gegen diese Auffassung der Sachlage wendet Verfasser ein, dass ein solcher Sprung nirgends eintritt, da der Uebergang von den kleinen zu den grossen Werten ganz allmählich stattfindet und eine aus den Werten konstruierte Kurve von einem flachgelegenen Teil ganz stetig zu einem steilen Teil übergeht. Der Nachweis plötzlicher Richtungsänderung der Kurve, wie er zur strengen Begründung der ersten Ansicht notwendig wäre, ist eben noch nicht erbracht und gerade die Erklärung dieser Erscheinung durch Nebenvorgänge „zufälliger“ Natur sollte erst recht Veranlassung zu einer andern Auffassung geben.

Verfasser bespricht noch das Verfahren, das von Nourrisson eingeschlagen wurde. Eine Akkumulatorenbatterie von 5 – 6 Volt und kleinem inneren Widerstand wurde durch ein feingeteiltes Voltmeter geschlossen, in welchen Stromkreis zugleich die Zersetzungszelle eingeschaltet werden konnte. Das Voltmeter zeigt nun direkt die ganze im Stromkreise wirkende elektromotorische Kraft an, da sein Widerstand sehr gross gegenüber Akkumulator und Zersetzungszelle ist. Die Differenz der Voltmeter-Ablesung mit und ohne Zersetzungszelle ergiebt also deren Polarisation. Dass dies aber für jede andere Spannung des

Akkumulators und mit dem Widerstand des Instruments verschieden sein muss, ist sicher.

Ueberdies hat L. Arons (Wied. Ann. 41, 473. 1890) aufs überzeugendste nachgewiesen, dass Zersetzung des Elektrolyten schon unterhalb des sonst angenommenen Grenzwertes eintritt.

Verfasser führt zum Schluss noch die Grundgedanken seiner früheren Arbeit (Wied. Ann. 51. 302; 1894) an. Er sagt, dass unter allen Umständen mit beliebig kleinen elektromotorischen Kräften schon eine Elektrolyse stattfindet, indem von den an die Elektroden herankommenden Jonen ein Teil neutralisiert wird, welche Neutralisation mit veränderlicher Geschwindigkeit fortschreitet. Durch die eintretende Polarisation müsste allerdings bald ein Stillstand entstehen, wenn nicht eine Unschädlichmachung der abgeschiedenen Jonen einträte, dadurch, dass die Produkte ins Innere der Elektroden übergeführt oder sonst, z. B. durch Oxydation, beseitigt werden. So kann man schon mit einem Daniell-Element unter Umständen eine wahrnehmbare Zersetzung angesäuerten Wassers erreichen. Es ist zwar die Wärmetönung im Schwefelsäure-Voltameter 1½ mal so gross, wie die im Element, aber die elektrolytischen Wirkungen beider Zellen stehen auch nicht im Verhältnis der Aequivalente. Es muss daher das Faraday'sche Gesetz schärfer gefasst werden und etwa lauten: Die gleichzeitig durch den Strom im Innern verschiedener elektrolytischer Lösungen transportierten Stoffmengen sind proportional den Aequivalentgewichten der Jonen, dagegen brauchen es nicht die zersetzten und abgeschiedenen Mengen sein.

Ueber die elektrolytische Bestimmung des Kupfers in ammoniakalischer Lösung. Dr. Felix Oettel. (Chem. Ztg. 1894. 879.)

Verfasser bringt hier einige nähere Angaben zu den bereits vorliegenden Notizen über die elektrolytische Fällung des Kupfers aus ammoniakalischer Lösung.

Als Elektroden dienten ein vielfach durchbrochener Platincylinder von etwa 150 qcm Oberfläche und ein darin stehender schraubenförmig gewundener Platindraht, ersterer als negative, letzterer als positive Elektrode. Das Volumen der Flüssigkeit betrug etwa 120 ccm. Als Stromquelle dienten zwei auf Spannung geschaltete Akkumulatoren. Die Messung der Stromstärke wurde durch ein empfindliches Galvanometer bethätigt, das sich im Nebenschluss zu einer bekannten Widerstandsstrecke der Hauptleitung befand.

Die ersten Versuche wurden mit Kupfervitriol ausgeführt, der in der Menge von 1 g angewandt und mit geringerem oder grösserem Ueberschuss von Ammoniak versetzt wurde. Dabei zeigte es sich, dass zwar im Anfang des Versuches sich das Kupfer schön dicht ausschied, während gegen das Ende der Niederschlag braunrot und äusserst locker wurde, selbst mit ganz geringen Stromdichten von 0,04 Amp. pro qdm.

Bekannt ist nun, dass bei der reinen schwefelsauren Lösung dieselbe Erscheinung eintritt, jedoch kann man durch Erniedrigen der Stromstärke die Ausfällung gut beendigen. Für gewöhnlich aber giebt man Salpetersäure bei der Fällung zu, welche in dem Maasse als sich Kupfer ausscheidet mehr und mehr der Reduktion zugänglich wird, wodurch eine schöne Fällung auch bei höherer Stromdichte eintritt. Für die ammoniakalische Lösung hat nun schon Rüdorff (B. d. d. chem. Ges. 21. 3050) den Zusatz von salpetersaurem Ammon zur Erzielung eines schönen Niederschlages vorgeschlagen.

Versuche mit Zusatz verschiedener Mengen von Ammoniumnitrat zeigten, dass bei etwa 4 g Nitrat auf 1 g Vitriol die Stromdichte in weiten Grenzen schwanken kann; es wurden Stromdichten von 0,07—0,27 Amp. pro qdm. angewandt und das Kupfer dadurch sehr schön abgeschieden. — Bemerkenswert ist, dass die Kupferniederschläge aus ammoniakalischer Lösung völlig amorph wie gewalztes Kupferblech aussehen, während die aus saurer Lösung krystallinisch sind.

Ueber den Einfluss fremder Stoffe macht Verfasser folgende Angaben.

Die Gegenwart von Chloriden (s. a. Rüdorff) und von Arsen selbst in grösseren Mengen ist unschädlich: $D_{100} = 0{,}067$ Amp im letzteren Fall.

Antimon in geringerer Menge ist unschädlich, bei Vorhandensein grösserer Mengen aber fällt es gegen das Ende mit aus; Weinsäurezusatz ergiebt ein braunes, lockeres und vollkommen unbrauchbares Kupfer. Es ist deshalb immer eine oberflächliche Trennung des Kupfers von der Hauptmenge des Antimons vorzunehmen, bevor man an die elektrolytische Kupferfällung gehen darf.

Wismut erweist sich gleichfalls als ungünstig bei der Fällung. Kaum besser ist die Sache mit dem Blei, unbedingt notwendig aber ist es hier, dass das durch die Fällung mit Ammoniak entstehende Bleioxyd abfiltriert wird. Auch dann ist der Kupferniederschlag nicht schön.

Vorhandenes Cadmium wird durch den Strom mit dem Kupfer ausgeschieden, ebenso Quecksilber, auch wenn der durch Ammoniak entstandene Niederschlag abfiltriert wurde.

Zink dagegen wurde nicht ausgefällt $D_{100} = 0{,}07$ Amp.

Nickel kann unter keinen Umständen mittels dieser Methode vom Kupfer getrennt werden, es fällt immer etwas Nickel mit aus.

Eine interessante Beobachtung über den Einfluss der Konzentration teilt der Verfasser noch mit. Aus einer Lösung, die 2 g Kupfer neben etwas Antimon enthalten hatte, wurde nach dem Uebersättigen mit Ammoniak und Verdünnen auf 200 ccm kein Kupfer abgeschieden, ebensowenig zeigte sich Gasentwicklung. Erst nach dem Verdünnen aufs vierfache trat richtige Kupferabscheidung ein. Die unverdünnte Lösung zeigte einen hohen Kupferoxydulgehalt, so dass die obenerwähnte Erscheinung so zu erklären ist, dass sich am negativen Pol durch Reduktion immer Cupreammoniumnitrat, am positiven Pol durch Oxydation daraus wieder Cupriammoniumnitrat bildet. Es trat eben hier der Punkt ein, wo sich oxydierende und reduzierende Wirkung das Gleichgewicht hielten, was bei der verdünnten Lösung nicht der Fall war, wo die Reduktion die Oberhand hatte. Die Konzentrationsgrenze liegt bei 0,8 g Cu pro 100 ccm.

—S.—

Patent-Besprechungen.

Elektrolyse von Lösungen mit Abkühlen oder Erwärmen. E. Straub. D. R. P. 73662. (Zts. angew. Chemie 1894 300.)

Die Abkühlung oder Erwärmung der elektrolytischen Flüssigkeit wird durch die Elektroden selbst bewirkt, indem dieselben unter Zwischenlegung eines isolierenden Rahmens selbst das elektrolytische Gefäss bilden, welches in kaltes oder heisses Wasser gesetzt werden kann, sodass die äussere elektrolytisch nicht wirksame Fläche der Elektroden die Temperierung erzielt. Oder es werden die in einem beliebigen Gefäss untergebrachten Elektroden ausgehöhlt und durch die Höhlung das Temperiermittel fliessen gelassen. Oder es können die Elektroden filterpressenartig aneinandergelegt und durch ausgesparte Zwischenräume zwischen denselben das Temperiermittel geschickt werden. *R.*

Elektrischer Schmelztiegel von A. F. W. Kreinsen. D. R.-P. 73582. (Zts. angew. Ch. 1894. 299.)

Derselbe bezweckt ein sicheres Schmelzen von Metallen und die Erzielung eines blasenfreien Gusses.

Zur Verhütung der Ablösung von Tiegelteilchen, die in die geschmolzene Masse übergehen und Undichtigkeiten im Guss verursachen könnten, ist der Graphit- oder Kohlentiegel *k* (primärer Tiegel) (s. Fig. 8) mit einem

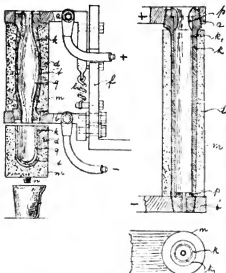


Fig. 8—9.

aus nichtleitendem Material (Chamotte etc.) hergestellten zweiten Tiegel *q* (sekundärer Tiegel) ausgesetzt. Da sich ein solcher aber gegen den primären ungleich ausdehnt, befindet sich zwischen beiden *k* und *q* eine Isolierhülle *t* aus Asbest, Glimmer etc.

Um den sekundären in den primären hineinzubringen und auch eine Auswechslung vornehmen zu können, wird der äussere Tiegel *k* aus zwei Hälften hergestellt, deren Zusammenhalten durch Kegelstumpfe an beiden Enden bewirkt wird. Zur Herstellung eines dauernd guten Kontaktes zwischen den Polklemmen und dem Tiegel wird die obere Polklemme *a* mit einer Feder *e* versehen, welche die beiden Enden des Tiegels in die Polklemme hineindrückt. Zur Vermeidung des Wärmeausstrahlens wird eine Wärmeschutzmasse *d*, die durch den Blechzylinder *m* zusammengehalten wird, angebracht.

Für kleinere Schmelzapparate (s. Fig. 9) ersetzt man den sekundären Chamottetiegel durch eine Glimmer- oder Asbesthülse k_1 welche sehr hohe Temperaturen aushalten kann. Zu deren Schutz sind Mundstücke *p* angebracht, die direkt vom primären Tiegel *k* umgeben sind.

Für grössere Mengen zu schmelzender Metalle werden mehrere Tiegel nebeneinander angeordnet, die entweder parallel oder hintereinander geschaltet werden können. Unter denselben ist ein gemeinsamer Sammelbehälter zur Aufnahme und zur Erzielung eines gleichmässigen Gusses angebracht, der ebenso vom elektrischen Strom erhitzt werden kann. *R.*

Elektrolytisches Diaphragma von Dr. J. Wiernik. D. G.-M. 17858. (Zts. ang. Ch. 1894 298.)

Bei den elektrolytischen Prozessen ist das Diaphragma von grosser Wichtigkeit. Es soll möglichst geringen Widerstand dem Strome darbieten, damit die aufzuwendende elektrische Energie keine zu grosse wird, zweitens soll es die Wiedervereinigung der Ionen, sowohl flüssiger als gasförmiger Natur verhindern, drittens soll es gegen saure und alkalische Laugen oder sonstige agressive Substanzen widerstandsfähig sein, damit Betriebstörungen und Reparaturkosten vermieden werden.

Die bisher angewandten Stoffe, Pergament, Asbestplatten, Thondiaphragmen entsprechen all diesen Bedingungen nicht zu gleicher Zeit. Durch Anwendung eines Asbestgewebes von entsprechendem Gefüge und entsprechender Stärke, welches in mehreren Lagen aufeinandergebracht werden kann unter Zwischenlegung verhältnismässig dünner Schichten poröser, dem Strom geringen Widerstand bietender Stoffe wie Asbestfaser, Kieselguhr, Kaolin etc., soll allen Uebelständen abgeholfen werden.

Ein solches Diaphragma (s. Fig. 10) besteht aus 3 Asbestgewebelagen *a*, *b*, *c*, zwischen

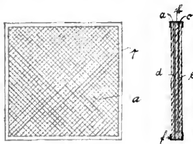


Fig. 10.

denen Asbestfasern in dünner Schicht bei *d* und *e* untergebracht sind. *f* ist eine jedoch nicht unbedingt nötige Einrahmung.

Diese Asbestgewebeplatten sind von sehr geringer Dicke erhältlich, daher porös, aber auch genügend steif und fest und unangreifbar für Flüssigkeiten, undurchdringbar für Gase. *R.*

Der elektrische Ofen für ununterbrochenen Betrieb von F. Chapelet. D. R.-P. 74 537. (Zts. angew. Ch. 1894. 301.)

Dieser Ofen besteht aus 2 Teilen, welche ausgehöhlt sind, der untere Teil *A* (s. Fig. 11)

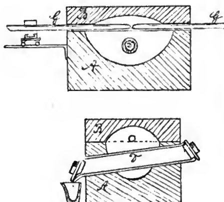


Fig. 11.

mehr als der obere, und welche infolge dessen als Hohlspiegel wirken können. In das innere dieser Höhlung reichen bewegliche Kohleelektroden, welche von kleinen Wagen getragen werden und den Lichtbogen bilden sollen. Durch Nähern oder Entfernen derselben kann die erhitzende Kraft regulirt werden.

Durch den Ofen geht parallel, senkrecht oder schräg zu den Elektroden eine Röhre oder röhrenförmiger Kanal *D* aus feuerbeständigem Material, z. B. Kohle. Die zu schmelzenden Stoffe werden hierein gebracht, kommen also nicht mit dem Lichtbogen und den Gasen in Berührung. Das Rohr ist etwas geneigt, damit die zu schmelzende Masse langsam durchgleiten und das Geschmolzene rasch abfliessen kann. Es können sowohl mehrere Lichtbogen als auch mehrere Rohre *D*, die zweckmässig mit Deckel verschlossen sind, im Innern des Ofens angebracht werden. *f.*

Aufbau der Elektrodenplatten in elektrischen Sammlern. Henry Herbert Lloyd in Philadelphia. D. R.-P. 73 518.

Die Elektrodenplatten sind von einander durch Isolationsplatten getrennt, die mit Aussparungen zur Aufnahme abfallender aktiver Masse und mit Kanälen zum Zweck der guten Zirkulation der Flüssigkeit versehen sind. Damit die herabfallenden und in die Kanäle gelangenden Masseteilchen keine Kurzschlüsse verursachen, sind die Kanäle auf beiden Seiten der Isolationsplatte versetzt angeordnet.
E. Z. 1894. 283.

Elektrodengitter für Sammelbatterien, bestehend aus der Verbindung von Mulde und Gitter zur Aufnahme der wirksamen Masse. Arthur Lehmann in Berlin. D. R.-P. 74 068.

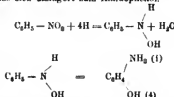
Zur Herstellung des Elektrodengitters dient ein Bleistreifen, der derartig gebogen ist, dass er eine Reihe von Mulden bildet, die abwechselnd nach den beiden Seiten der Platten liegen. In diese Mulden, die zudem noch mit einer grossen Zahl vierkantiger Löcher versehen sind, wird die aktive Masse eingestrichen, welche auf diese Weise äusserst fest sitzt und nicht abfallen kann.

Depolarisationsmasse für galvanische Elemente. Franz Szymanski in Posen. D. R.-P. 73 719.

Der aus Manganchlorid oder Manganfluorid bestehende Depolarisator wird dadurch in einen festen und beständigen Zustand übergeführt, dass man lufttrocke und chemisch unwirksame Stoffe wie Cellulose, Kohle, Graphit, Braunstein etc. zumischt.

Darstellung von Amidophenolen durch elektrolytische Reduktion von Nitrokohlenwasserstoffen der Benzolreihe in schwefelsaurer Lösung. Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. in Elberfeld. D. R.-P. 75 260.

Bei der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper wurden bisher immer die entsprechenden Azo-, Hydrazo- und Amidoverbindungen erhalten. Führt man aber die Reduction in konz. schwefelsaurer Lösung aus, so entstehen Amidooxykörper, z. B. aus Nitrobenzol p-Amidophenol. Es bildet sich hierbei zuerst das unbeständige Hydroxylaminderivat, das sich umlagert zum Amidophenol.



$$C_6H_5 - NO_2 + 4H = C_6H_5 - N \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} + H_2O$$

$$C_6H_5 - N \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} = C_6H_4 \begin{matrix} NH_2\ (1) \\ OH\ (4) \end{matrix}$$

Die Ausführung der Operation vollzieht sich in folgender Weise. Es wird der Nitrokörper in konz. Schwefelsäure gelöst und in eine Zelle gebracht, in welche der negative Pol eintaucht. Das äussere Gefäss, worin die Zelle steht, wird mit 75—90 %iger Schwefelsäure angefüllt und mit dem positiven Pol verbunden. Bei den Versuchen betrug die Spannung 4—6 Volt, die Stromstärke 1—3 Amp, welche Zahlen sich nach Grösse der Apparate beliebig verändern lassen. Die Beendigung der Reaktion erkennt man daran, dass eine Probe der Flüssigkeit in Wasser gebracht keine Ausscheidung von Nitrokörper mehr geben darf.

Bis jetzt wurden untersucht:

Nitrobenzol. 20 kg Nitrobenzol gelöst in 150 kg konz. Schwefelsäure. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei farbloser Krystalle, welche über Asbest abgesaugt werden und schwefelsaures p-Amidophenol sind.

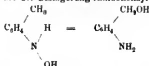
o- und m-Nitrotoluol. 30 kg o-Nitrotoluol gelöst in 150 kg konz. Schwefelsäure. Abscheidung des schwefelsauren Salzes und zwar vom (as.) o-Amido-m-kresol. Mit m-Nitrotoluol ergiebt sich (as.) m-Amido-o-kresol.

m-Dinitrobenzol. 10 kg Dinitrobenzol gelöst in 150 kg konz. Schwefelsäure. Das schwefelsaure Salz krystallisiert aus Alkohol in grossen Blättern, die sich am Lichte etwas violett färben. Die wässerige Lösung wird durch Versetzen mit Eisenchlorid fuchsinrot. Die Substanz ist op-Diamidophenol. Es hat also nur eine Nitrogruppe in dem obigen Sinne reagiert, die andere ist normal reduziert worden.

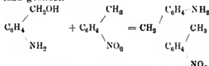
o-p-Dinitrotoluol. In analoger Weise bildet sich daraus das entsprechende Diamidophenolprodukt. Nur muss die Reduktion bei erhöhter Temperatur (Wasserbad) vorgenommen werden. Wird nach vollendeter Reduktion der Zelleninhalt erkalten gelassen, so erstarrt er zu langen Nadeln, welche über Asbest abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Das Sulfat ist in Wasser leicht löslich und giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Das freie Diamidokresol schmilzt bei etwa 170°.

Verfahren zur Darstellung eines Diphenylmethanderivates durch elektrolytische Reduktion von p-Nitrotoluol in schwefelsaurer Lösung. Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. in Elberfeld. D. R.-P. 75 261.

Es tritt hier die gleiche Reduktionsweise wie oben ein, das Hydroxylaminderivat aber bildet bei der Umlagerung Amidobenzylalkohol.



Die Reaktion bleibt indessen bei der Bildung dieses Körpers nicht stehen, sondern es wird durch die konz. Schwefelsäure aus diesem Produkt und weiterem unverändertem Nitrokörper unter Wasseraustritt ein Diphenylmethanderivat, das Nitroamidophenyltolylmethan gebildet.



Dieser Körper kann isolirt, oder aber auch die Reduktion bis zum Diamidophenyltolylmethan fortgesetzt werden.

p-Nitrotoluol wird in der 6—8fachen Menge konz. Schwefelsäure gelöst und wie gewöhnlich elektrolysiert. Eine Abscheidung findet nicht statt, wenn man auf die Gewinnung des Nitrokondensationsproduktes hinarbeitet. Die Reaktion ist beendet, sobald eine herausgenommene Probe beim Verdünnen einen starken Niederschlag absondert, der sich beim Erwärmen jedoch vollständig löst. Durch Eingiessen des Reaktionsproduktes in die 2—4fache Menge Eiswasser und Abfiltrieren des Niederschlags erhält man das schwefelsaure Salz des Nitroamidophenyltolylmethans, welches aus Wasser in langen seideglänzenden Nadeln krystallisiert. Durch Alkalien lässt sich die freie Base daraus abscheiden, dieselbe krystallisiert aus Alkohol in derben orangeroten Krystallen vom Smp. 119—120°.

Bei weiterer Reduktion dieser Verbindung durch den Strom erstarrt der Inhalt der Zelle zu farblosen Krystallen von schwefelsaurem Diamidophenyltolylmethan. Das Chlorhydrat dieser Base krystallisiert in langen Nadeln, das Diacetylderivat schmilzt bei 220° und die Tetrazoverbindung liefert ein Phenol vom Schmelzpunkt 139°.

Elektrolytische Darstellung von Mangan. Ludwig Vollmer, Hannover-Hainholz. D. R.-P. 74 959.

Zur Darstellung von metallischem Mangan durch Elektrolyse wird ein Haloidmangansalz verwendet, dem Manganoxyde zugesetzt werden. Dieses wird in einem metallenen Schmelzgefäss geschmolzen, dessen oberer Teil durch eine isolierende Ausfütterung geschützt ist. In dem unteren Teil ist ein herausnehmbarer metallener Behälter eingepasst, welcher als negative Elektrode und zur Aufnahme des abgeschiedenen Metalles dient. (Chem. Zt. 1894. 1046.)

Herstellung von Elektrodenplatten für elektrische Sammelbatterien. Alfred Oblasser & Charles Theryc, Paris. D. R.-P. No. 75 349.

Zur Herstellung sehr widerstandsfähiger und dabei doch leichter Elektrodenplatten verwendet dieses Verfahren taschenartige Hüllen aus Zellhorn, Kautschuk etc., deren Enden geschlossen ist, während die Seitenwände siebartig durchlöchert sind. In diese Taschen wird die aktive Masse entweder in teigartigem oder pulverförmigem Zustand um den in der Mitte befindlichen Leiter (Platte, Rost, Stab) eingebracht. Alsdann wird auf die aktive Masse, die eventuell noch mit angesäuertem Wasser durchfeuchtet wird, ein gleichmässiger Druck ausgeübt, welcher bewirkt, dass dieselbe einerseits die Löcher in den Seitenwänden der Hülle ausfüllt, andererseits in innige Verbindung mit dem Leiter kommt. Das Einbringen der aktiven Masse kann auch in der Weise geschehen, dass man die mit dem Leiter versehene und allseitig geschlossene Hülle in angesäuertes Wasser bringt, welches die pulverförmige Masse suspendiert enthält, und dann durch Umrühren die aktive Masse veranlasst, durch die siebartigen Löcher in das Innere der Hülle einzudringen und dieselbe sowie die Löcher dicht auszufüllen. (Chem. Ztg. 1894. 1045.)

Reinigen von elektrolytisch zu überziehenden Metallen. Richard Heathfield, Darlaston (England). D. R. P. No. 74 402.

Bei dem gewöhnlichen Reinigungsverfahren werden die Metallgegenstände in eine geeignete verdünnte Säure getaucht, welche eine oxydfreie Oberfläche erzeugt; hierbei sättigen sich die verwendeten Säuren mit Metall und müssen alsdann erneuert werden. Bei dem vorliegenden Verfahren wird dies unter Anwendung des elektrischen Stromes dadurch vermieden, dass die zu reinigenden Metalle als Anoden in eine verdünnte Säurelösung gehängt werden, wobei

das an den Anoden sich auflösende Metall wieder als solches an den Kathoden niedergeschlagen und dadurch zurückgewonnen wird. Um die Lösung möglichst sauer zu erhalten, sind ausserdem noch unlösliche Anoden aus Kohle angeordnet, an welchen sich während des Betriebes freie Säure entwickelt (E. A. 1894. 930.)

Allgemeines.

Elektrolytisches Eisen. (The Electr. Rev. 1894. 701.)

Allgemein wird angenommen, dass Eisen und andere Metalle, die man durch Elektrolyse erhalten kann, absolut frei seien von den Verunreinigungen, welche durch die gewöhnlichen Gewinnungsmethoden in die Metalle hereingebracht werden. Absolute Reinheit wird jedoch selten erzielt, und das elektrolytische Eisen stellt eben auch nur eine reinere Qualität des gewöhnlichen Eisens vor. J. N. Lockyer konstatierte dies, indem er ein derartiges Eisen als Pole einer elektrischen Bogenlampe nahm und das Spektrum des Lichtes studierte. Dasselbe wurde photographiert und genau untersucht, mit dem Resultat, dass bemerkbare Mengen von Calcium und Mangan, ebenso wie geringe Spuren von anderen Metallen sich vorfanden. Nach dieser Beobachtung darf man mit der Behauptung, es gäbe ein Eisen von absoluter Reinheit, allerdings zögern.

In Saint-Berron in Savoyen wird eine elektrochemische Fabrik eingerichtet, die mit Wasserkraft arbeitet und die Fabrikation von Chlor und unterchlorigsauren Salzen betreibt.

Neue Akkumulatoren-Fabrik. — Die Firma „Bleiwerk Neumühl Morian & Cie." in Neumühl-Hamborn — Bahnstation Neumühl rechtsrhein. — Fabrik für Walzblei, Blei- und Zinnröhren, Bleidraht und Plomben, hat eine Abteilung für Akkumulatorenbau eingerichtet und wird einen neuen Akkumulator, System Dr Wershoven auf den Markt bringen. Die Betriebsleitung hat Dr. Wershoven übernommen. Mit der Akk.-Fabrik Akt.-Ges. in Hagen ist ein Abkommen getroffen, gemäss welchem die Neumühler Firma zur Benutzung von Bleioxyden etc. nach dem Patente Faure (No. 19026 berechtigt ist.

Lehrstühle für Elektrochemie an den technischen Hochschulen in Preussen. Die Schaffung spezieller Lehrstühle für Elektrochemie an den technischen Hochschulen Preussens ist zunächst für die Hochschulen zu Berlin (Charlottenburg), Aachen und Hannover in Aussicht genommen.

Patent-Uebersicht.

Deutsche Patente.

Anmeldungen.

Kl. 12. B. 15342. Vorrichtung zur kontinuierlichen Speisung elektrolytischer Flüssigkeitszersetzungsapparate. F. Beil in Schaffhausen, Schweiz. — Vom 30. Oktober 1893.

Kl. 21. A. 3409. Einrichtung um an elektromagnetischen Apparaten die Einflüsse der Hysteresis zu beseitigen. Bruno Abdank-Abakanowicz in Paris. — Vom 21. März 1891.

Kl. 40. T. 3526. Abstreichvorrichtung für elektrolytische Zersetzungszellen. Dr. Donato Tomasi in Paris, 45 Rue Jacob. — Vom 13. August 1892.

Kl 48. A. 3181. Herstellung teilweise emaillirter, teilweise galvanoplattirter Metallgeschirre. Alois Albert in Wien. — Vom 25. Juli 1882.

Kl. 48. S. 7861. Elektrolytisches Verfahren zur Erzeugung von Draht und dergl. Richard David Sanders in Eastbourne, Hartfield House, Grafschaft Essex, England. — Vom 21. März 1894.

Kl. 75. C. 4578. Apparat zur elektrolytischen Zersetzung von Salzlösungen. Zusatz zum Patente No. 73637. Thomas Craney in Bay-City, Michigan, V.St A — Vom 8. Mai 1893

Kl. 75. H. 11709. Elektrolytische Erzeugung von Chlor. Dr. C. Höpfner in Frankfurt a. M. — Vom 27. November 1891.

Erteilungen.

Kl. 40. No 76288. Chlorirungsvorrichtung für Gold und Silbererze. J. W. Sutton in Brisbane, Eagle Street. Queensland, Australien. — Vom 5. Januar 1894.

Löschungen.

Kl 21. No. 37933. Herstellung positiver Elektroden für galvanische Elemente.

Kl. 21. No. 46603. Neuerung an galvanischen Elementen, insbesondere der sekundären Batterien.

Kl. 21. No. 56092. Gasdruckvorrichtung bei elektrolytischen Elektricitätszählern.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21. No. 26290. Leicht auswechselbare Trockenelemente mit aufgeklebten Metallstreifen als Klemmen. P. Jenisch & Boehmer in Berlin S., Prinzenstr. 34. — Vom 9. Mai 1894. J. 631.

Kl. 21. No. 26357. Cylindrisch oder eckig geformtes Batterieglas für ein galvanisches Zink-Kohle-Salzelement mit dicht schliessendem Deckel aus Teilen. Oscar Bolle in Berlin, Leipzigerstr. 33 — Vom 26. Mai 1894. B. 2832.

Kl. 21. No. 26918. Aus Schraubenmutter und Schraubenbolzen und federnder Hülse bestehende direkte Polverbindung für Trockenelemente. J. F. Klentze, i. F.: J. F. Klentze & Co. in Hamburg, Glockengiesserwall 25. — Vom 9. Juni 1894. K. 2407

Kl. 21. No. 27427. Trockenelement mit Agar-Agar-Füllmasse und durch Kork verschliessbarem Glas-Auffüllrohr. C. Erfurth in Berlin S.W., Neuenburgerstr. 7. — Vom 12. Juni 1894. E. 748.

Ausländische Patente.

Amerika.

No. 489533. Verfahren und Apparat zum Ueberziehen von Draht auf galvanischem Wege. — Wallace & Smith. Vom 17. Mai 1894.

No. 518040. Elektrolytische Zelle. — E. A. Le Sueur, Ottawa. Vom 10. April 1894.
No. 518065. Elektrolytischer Apparat. — C. Hoepfner, Giessen. Vom 10. April 1894.
No. 518135. Elektrolytischer Apparat. — H. Castner, London. Vom 10. April 1894.
No. 518710. Verfahren und Apparat für die elektrochemische Scheidung. — H. Carmichael Malden, Mass. Vom 24. April 1894.
No. 518716. Diaphragma für elektrolytische Zellen. — E. A. Le Sueur, Ottawa. Vom 24. April 1894.
No. 519043. Elektrischer Erhitzer. — S. B. Jenkins, Boston. Vom 1. Mai 1894.
No. 519400. Elektrolyse. — H. Blumenberg. Vom 8. Mai 1894.
No. 519595. Elektrische Fällung von Metall. — H. Thofern, Paris. Vom 8. Mai 1894.
No. 520257. Elektrolytische Zelle. — T. Craney, Hartford. Vom 22. Mai 1894.
No. 520299. Apparat zur elektrischen Erhitzung der Metalle — C. L. Coffin, Detroit, Michigan. Vom 22. Mai 1894.
No. 520300. Elektrische Erhitzung, Schweissung oder Bearbeitung des Metalles. — C. L. Coffin, Detroit, Michigan. Vom 22. Mai 1894.
No. 519400. Elektrolyse. — Henry Blumenberg, Jr., Mount Vernon, N. Y. Vom 6. Mai 1893.
No. 519482. Akkumulator. — Arthur J. Smith London, zur Hälfte übertragen auf Henry John Wright in London. Vom 20. Juli 1893.
No. 520120. Galvanische Batterie. — Edwin Northrup, Ardmore, übertragen auf Queen & Company, Philadelphia. Vom 18. Februar 1893.
No. 520157. Elektrolytische Zelle — Thomas Craney, Bay City, Michigan. Vom 2. September 1893.

England.

(Bekannt gemacht Mai-Juni.)

No. 7985. Neues Verfahren und Hilfsmittel zur Erzeugung von Aetznatron und Chlorgas durch die Elektrolyse aus gewöhnlichen Salzlösungen. — Thom. Drake, Market Place, Heiddersfield.
No. 7994. Neuer elektrolytischer Behälter oder Zelle. — Ernest de Pass, 78 Fleet Street, London.
No. 8061. Neuer Apparat und Verfahren für die elektrochemische Scheidung. — Henr Carmichael, 55 Chancery Lane, London.
No. 8115. Neuerungen an Apparaten für die elektrolytische Herstellung von Röhren oder ähnlichen Gegenständen mit rundem Querschnitt. — Fr. Edw. Elmore, 28 Southampton Buildings, Chancery Lane, London.
No. 8815. Neuerungen in elektrolytischen Zellen. — Ludwig Mond und R. L. Mond, 323 High Holborn, London.
No. 8917. Neuerungen und verbesserte Apparate zur elektrischen Fällung von Metallen. — Hans Alexander, 34 Southampton Buildings, Chancery Lane, London.
No. 9129. Neuerung in der Elektrolyse. — Henry Blumenberg jr., 4 South Street, Finsbury, London.
No. 9292. Neuerung an elektrolytischen Zellen. — Edw. Aug. Allen, 47 Lincoln Inn Fields, London.
No. 9328. Neuerung und verbesserter Apparat zur Elektrolyse. — Benj Hooker, Pear Tree Court, Farringdon Road, London.
No. 9342. Neuerung in dem Verfahren des elektrischen Ueberziehens von Draht, Röhren und ähnlichen Gegenständen — Richard Heathfield u. William Stepney Rawson, Lendenhell Street, London.
No. 9761. Neuerung an elektrolytischen Apparaten. — Thom. Craney, 45 Southampton Buildings, Chancery Lane, London.
No. 9949. Verbesserung an elektrolytischen Apparaten. — Thom Craney, Chancery Lane, London.
No. 9974. Neuerung an Apparaten für die elektrische Erhitzung der Metalle. — W. Ph. Thomson, Lord Street 6, London.
No. 9975. Neuerung im Verfahren und an den Apparaten zur Erhitzung, Schweissung oder Bearbeitung der Metalle durch die Elektrizität. — W. Ph. Thomson, Lord Street 6, London.
No. 10032. Neuerung in der Elektrolyse und an den Apparaten hierfür. — Emil Gautier, 77 Chancery Lane, London.
No. 10490. Neuerung in dem Verfahren und den dabei verwendeten Apparaten zur Erhitzung von Stahldraht durch den elektrischen Strom. — John Platt, George Hotel Cleckheaton Yorts.
No. 10463. Neuerung an galvanischen Batterien. — John Miles Moffat in London.
No. 10823. Verfahren zur Gewinnung von Aluminium aus gewissen Thonarten durch Elektrolyse. — Alfred Francis Bilderbeck Gomes in London.
No. 10853. Neuerung an Akkumulatoren. — James Yate Johnson in London.
No. 10952. Neuerung an Elektroden. Carl Hoepfner in London.
No. 11312. Neuerung an Akkumulatoren. — Henry Harris Lake in London.
No. 11587. Verfahren und Apparat für die elektrolytische Zersetzung von Lösungen und für die unmittelbare Abscheidung der Flüssigkeit oder der aufgelösten elektrolytischen Produkte. — Leon Paul Hulin in London.
No. 11606. Neuerung an elektrischen Separatoren für Akkumulatoren. — F. R. Davenport in Eastbourne.
No. 11664. Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Aetznatron und Chlorgas oder von Aetzkali und Chlorgas durch Electrolyse von Kochsalzlösung oder von Chlorkaliösung. — Thomas Drake in Halifax.
No. 12045. Neuerung an Akkumulatoren. — Alexander Schauschieff in London.
No. 12483. Neuerung an elektrischen Batterien. — Charles Percy Shrewsbury, Frank Lawrence Marshall, John Cooper und John Laskey Dobell in London.
No. 12650. Neuerung an Akkumulatorenplatten. — Bernard Meroyn Drake und John Marshall Gorham, Westminster.

(Aufgestellt durch das Patent- und technische Bureau von C. Grenert in Berlin.)

Fischer's technologischer Verlag, Fischer & Heilmann, Berlin W. — Druck von A. Seydel & Cie., Berlin C., Neue Friedrichstr. 48.

Elektrochemische Zeitschrift.

Heft 6. 1894.

INHALT: **Über elektrische Reinigung von Gebrauchswasser.** Von *G. Oppermann* in Ostorf bei Schwerin. — **Ein Vorschlag zur Förderung der Galvanotechnik.** Von *Ingenieur Dalchow, Berlin.* — **Referate.** — **Patent-Besprechungen.** — **Patent-Uebersicht.**

Über elektrische Reinigung von Gebrauchswasser.

Von

G. Oppermann (Ostorf b. Schwerin).

Wenn von elektrischer Reinigung des Gebrauchswassers die Rede ist, so frägt man sich unwillkürlich, ob denn eine solche Reinigung möglich ist, und worin dieselbe eigentlich bestehen soll. Weiss man doch längst, dass reines Wasser einer Einwirkung durch den Strom ganz unzugänglich ist, und ferner, dass die im Wasser enthaltenen Mikroorganismen (wenn es etwa auf diese abgesehen sein sollte) den physiologischen Wirkungen eines durch Wasser geleiteten Stromes weder unterliegen, noch dadurch in ihrer Lebensthätigkeit irgendwie behindert werden.

Wie soll denn nun eine Reinigung des Wassers zu Stande kommen, und auf „Was" soll sie sich erstrecken?

Die Antwort darauf lautet ungefähr: „Da alles natürlich vorkommende Wasser kleine Mengen verschiedener Salze aufgelöst enthält, so kann es durch den elektrischen Strom leicht in seine Bestandteile zerlegt werden, und aus diesen kann sich unter Umständen Ozon und Wasserstoffsuperoxyd bilden, welche letzteren eine reinigende Wirkung ausüben können, indem sie die im Wasser enthaltenen organischen Beimengungen und niederen Organismen durch Oxydation zerstören."

Die Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd findet jedoch nur „unter Umständen", und dann auch nur in geringen Mengen statt. Und zwar spielt das Material, woraus die Elektroden bestehen, dabei die Hauptrolle, jedoch auch die Temperatur des Wassers, die Grösse der Elektroden und endlich die Spannung des angewendeten Stromes sind von erheblichem Einfluss auf die Entstehung beider Agentien.

Die Art, in welcher das Wasser zerlegt wird, ist immer dieselbe, ganz gleich woraus die Elektroden bestehen; das Wasser zerfällt stets in seine Componenten: Sauerstoff und Wasserstoff, aber die sekundären Produkte, die sich aus Sauerstoff und Wasserstoff bilden, können verschiedene sein, je nach dem Stoff der Elektroden. Noch verschiedener können diejenigen Verbindungen sein, welche aus dem Stoff der Elektroden und den gasförmigen Zersetzungsprodukten der Wasser-Elektrolyse entstehen können.

Wenn man Elektroden aus einem unangreifbaren Material, etwa Platin oder auch Kohle bei der Wasser-Elektrolyse anwendet, so erhält man in beiden Fällen Knallgas als Zersetzungsprodukt. Aber das Knallgas ist nicht in beiden Fällen ganz das gleiche, sondern demjenigen, welches man bei Anwendung von Platin-Elektroden erhält, ist stets ein besonderer Geruch eigentümlich, der von einem Gehalt von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd herrührt; dasjenige Knallgas aber, welches man bei der Anwendung von Kohle-Elektroden erhält, besitzt nicht den charakteristischen Geruch und ist frei von Ozon und von Wasserstoffsuperoxyd.

Denselben Geruch, den man bei Anwendung von Platin-Elektroden am Knallgase wahrnimmt, besitzt auch das der Elektrolyse unterworfen gewesene Wasser. Alle gasförmigen Zersetzungsprodukte, die bei der Wasser-Elektrolyse entstehen können, sind bis zu einem bestimmten Grade im Wasser löslich, daher behält letzteres vom Wasserstoff, Sauerstoff, Ozon und Wasserstoffsuperoxyd kleine Mengen zurück.

Da aber bei Gegenwart von Kohle weder Ozon noch Wasserstoffsuperoxyd bestehen können, sondern durch eine Contactwirkung der Kohle sogleich zerlegt werden, so kann Wasser bei der Elektrolyse mittelst Kohle-Elektroden kein Ozon

etc. -haltiges Knallgas liefern, und auch nicht selbst Ozon etc. -haltig werden.

Aber eine andere, lästige Erscheinung macht sich bei solcher Kohle-Electrolyse geltend, nämlich die, dass von den Kohle-Electroden eine grosse Menge kleiner Teilchen abgesprengt werden, durch die das Wasser sehr schmutzig wird.

Wenn trotzdem öfters von der Anwendung von Kohle-Electroden zur electrolytischen Wasser-Reinigung die Rede gewesen ist, so ist dies unbegreiflich, da gerade die Kohle das ungeeignetste Material dazu ist!

Es wurde am Anfang schon erwähnt, dass Mikroorganismen durch physiologische Stromwirkung nicht geschädigt werden könnten (vergl. Cohn & Mendelsohn „Beiträge zur Biologie" Bd. III. Heft 1, S. 141), andererseits steht es aber fest, und ist oft bewiesen, dass stark bakterienhaltiges Wasser in Folge einer electrolytischen Behandlung eine bedeutende Abnahme der Keime erfährt, ja dass man unter Umständen solches Wasser durch Electrolyse völlig steril machen kann.

Darans geht also mit Sicherheit hervor, dass die keimtötende Wirkung von den bei der Electrolyse entstehenden Zersetzungsprodukten ausgehen muss. Es ist aber auch schon oft durch direkte Anwendung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd bewiesen worden, dass diese beiden Körper, sowohl vereinigt, als auch jeder für sich, vermöge ihrer starken Oxydationswirkung alle bekannten Mikroorganismen zu zerstören vermögen.

Verfasser hat selbst durch eigene Untersuchungen festgestellt, dass durch eine geeignete electrolytische Behandlung alle im Wasser vorhandenen, organischen Beimengungen so vollständig entfernt werden können, so dass auf chemischem Wege, mittelst Kaliumpermanganates keine organische Substanz im electrolysirten Wasser mehr nachzuweisen ist und auf bakteriologischem Wege, mittelst Gelatine-Platten-Cultur keine Keime von Mikroorganismen mehr nachgewiesen werden können.

Endlich ist es auch bekannt, dass Ammoniak-Verbindungen und salpetrige Säure bei der Wasser-Electrolyse zu Salpetersäure oxydiert werden können.

Es handelt sich demnach bei der electrolytischen Reinigung des Gebrauchswassers hauptsächlich um Oxydations-Wirkungen, und es muss daher vor Allem danach gestrebt werden, möglichst grosse Mengen derjenigen Agentien in das Wasser hineinzubringen, welche nachweislich die erwähnten Oxydations-Wirkungen ausüben können.

Ob die Erzeugung dieser Agentien mittelst Electrolyse, aus dem zu reinigenden Wasser selbst, eine rationelle und ausgiebige Methode ist, oder ob es vorteilhafter ist, dieselben auf andere Weise zu erzeugen, und sie alsdann dem zu reinigenden Wasser in zweckentsprechender Weise einzuverleiben, mag vorläufig dahingestellt bleiben. Angenommen, die Sättigung des Wassers mit den Oxydationsmitteln sollte direkt mittelst Electrolyse ausgeführt werden, so wird dabei das Folgende zu beobachten sein: Vor Allem können dazu nur allein Electroden aus Platin (oder aus einem anderen, gut verplatinirten Metall) angewendet werden und diese dürfen nicht gross und umfangreich sein. Sodann muss das Wasser möglichst stark abgekühlt werden, und endlich muss ein Strom von relativ hoher Spannung zur Electrolyse angewendet werden. Um das Wasser innig mit dem Gasgemisch in Berührung zu bringen, und um möglichst alles Ozon und Wasserstoffsuperoxyd dem Wasser zu inkorporieren, müssen die Gase durch starken Druck in das, mittelst einer mechanischen Vorrichtung hin und wieder heftig durcheinanderzurüttelnde Wasser hineingepresst werden. Das vom Ozon etc. gänzlich befreite Gasgemisch wäre (vorausgesetzt, das es sich um einen grösseren Betrieb handelt) aufzufangen, und zweckentsprechend zu verwerten.

Das elektrolysierte Wasser ist nun aber leider keineswegs geniessbar, oder gebrauchsfertig, sondern die darin in grossem Überschuss gelösten Gase verleihen dem Wasser jenen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch und einen so widerlichen Geschmack, dass der Genuss des elektrolysierten Wassers brechenerregend wirkt.

Geruch und Geschmack haften merkwürdig lange und zähe an dem Wasser. Mehrmaliges Aufkochen des Wassers bringt den Geruch noch nicht ganz fort, auch nicht eine einmalige Filtration durch Kohle; höchstens kleine Mengen elektrolysierten Wassers kann man durch oft wiederholtes Filtrieren durch immer wieder frische, chemisch gereinigte Thierkohle von dem Geruche befreien.

Lässt man elektrolysiertes (völlig mit den Gasen gesättigtes) Wasser lange Zeit

stehen, so verschwinden Geruch und Geschmack desselben allerdings von selbst, aber die dazu nötige Zeit beträgt, je nach der Temperatur, 8 bis 14 Tage.

Dass dies ein grosses Hinderniss sein muss, um in grösserem Umfange von einer elektrolytischen Reinigungs-Methode des Gebrauchswassers praktischen Gebrauch zu machen, leuchtet ohne weiteres ein! Wie und wo sollte man wohl die ungeheuren Mengen Wassers, wie dieselben etwa für eine städtische Wasser-Versorgung erforderlich sind, so lange Zeit aufbewahren, und wodurch sollte man das gereinigte Wasser vor neuen Verunreinigungen schützen?

Diese Schwierigkeit mag wohl der hauptsächlichste Grund davon sein, dass bisher noch niemals eine Reinigung des Gebrauchswassers durch Elektrolyse im Grossen auch nur versuchsweise ausgeführt ist.

Dem Verfasser sind 3 englische patentierte Verfahren bekannt geworden, welche eine Reinigung des Gebrauchswassers in der beschriebenen Art zum Gegenstand haben. Bei keinem dieser Verfahren ist jedoch ausdrücklich angegeben, dass die Elektrolyse des Wassers unter Anwendung von Platin-Elektroden erfolgen soll, obgleich dies unzweifelhaft die einzige Möglichkeit ist, um zu einem befriedigenden Resultat zu kommen. Die 3 Verfahren unterscheiden sich nur durch geringfügige Abweichungen. Das erste besteht einfach in einer elektrolytischen Behandlung des Wassers, ohne genauere Angaben mit welchen Mitteln, und in welcher Art diese Behandlung ausgeführt werden soll, und endigt damit, dass das mit elektrolytischen Zersetzungsprodukten beladene Wasser dem Verbrauch übergeben wird. — Das zweite Verfahren unterscheidet sich nur dadurch vom ersteren, dass während der Elektrolyse Sauerstoff in das Wasser eingeleitet wird, in der Annahme (die durch nichts bewiesen ist), dass dadurch erheblich grössere Ozonmengen entstehen können. Das dritte Verfahren, ist von den andern beiden dadurch unterschieden, dass, mittelst über die negativen Elektroden gestülpte Röhren, das Wasserstoffgas getrennt aufgefangen, gesammelt und zur Heizung verbraucht wird. — Irgend eine nachträgliche Behandlung erfährt das elektrolysierte Wasser in keinem Falle, mithin wird es auch in keinem Falle gebrauchsfertig sein.

Nach Zeitungs-Nachrichten soll in Amerika auch noch ein viertes Verfahren praktisch ausgeübt werden, welches darin besteht, dass zu der Elektrolyse des Wassers eine Kohlen- und eine Eisen-Elektrode verwendet wird. Das Resultat dieses Verfahrens kann jedoch nur die Entstehung von Eisenoxydhydrat sein, und ob dies geeignet ist, eine Oxydationswirkung auf die organischen Beimengungen des Wassers auszuüben, dürfte sehr zweifelhaft sein. Ausserdem wird dies Verfahren den Übelstand haben, dass das elektrolysierte Wasser mit Luft in Verbindung gebracht werden muss, weil es sonst eisenhaltig werden könnte; aus der Luft aber müssen ja sofort wieder zahlreiche Keime in das Wasser hineingelangen.

Die sonst noch bekannt gewordenen elektrolytischen Wasser-Reinigungs-Methoden beziehen sich nur auf Schmutzwässer. Wie z. B. die Webster'sche, welches mittelst zweier Eisen-Elektroden ausgeführt wird. Der Zweck desselben ist: Bildung unlöslicher Eisen-Verbindungen, die das Schmutzwasser durch Fällung der Suspensa klären sollen. Die Hermite'sche dagegen (welche wohl mit Kohleplatten ausgeführt wird) soll besonders zur Zersetzung salzhaltigen Meerwassers dienen, und bezweckt die Entstehung von freiem Chlor und von Chlor-Verbindungen. Das chlorhaltige Wasser soll dann zunächst zur Desinfektion der Strassen und Rinnsteine, dann aber noch zur Desinfektion des Kloaken-Inhaltes und des Sielwassers dienen. — Die beiden letzteren Verfahren kommen hier also nicht in Betracht.

Verfasser hat nun ein neues Reinigungs-Verfahren begründet, welches zunächst nur zur Reinigung des Gebrauchswassers dienen soll, und den Zweck hat, dies Wasser sofort gebrauchsfertig und geniessbar zu machen. Sodann sollen die bei diesem Verfahren gewonnenen Nebenprodukte teils zur Desinfektion des Schmutzwassers (oder Kloaken-Inhaltes), teils zu anderen Desinfektions-Zwecken dienen. — Abgesehen davon, dass selbstredend die möglichst vollkommene und umfassende Reinigung des Wassers erstrebt ist, hat Verfasser sein besonderes Augenmerk darauf gerichtet, durch sein neues Verfahren schmackhaftes Trinkwasser zu gewinnen, welches allen Anforderungen an Ansehen, Geschmack und Reinheit entspricht.

Das neue Verfahren kann im Grossen wie im Kleinen angewendet werden, muss aber je nach der Grösse des Betriebes in verschiedener Art ausgeführt werden.

Während es nämlich im Kleinbetriebe entschieden praktischer sein wird, die Inkorporation des Wassers mit Ozon und Wasserstoffsuperoxyd entweder durch direkte Elektrolyse unter Anwendung von Platin-Elektroden oder durch Zusatz von Ozon- und Wasserstoffsuperoxyd-haltigem Wasser zu bewirken, muss man für den Grossbetrieb die wirksamen Agentien auf andere Art gewinnen, und dieselben mittelst starken Druckes in das Wasser hineinpressen.

Hieraus ersieht man schon, dass das neue Verfahren ebenfalls zunächst in einer möglichst vollständigen Oxydation der organischen Beimengungen besteht; die Neuheit des Verfahrens besteht demnach nur in einer Nachbehandlung, die das Wasser von dem Überschusse der Reinigungsmittel befreien soll. Gleichzeitig wird aber durch diese Nachbehandlung auch noch eine sehr vollkommene Klärung des Wassers und die Trennung desselben von allem Ungelösten erreicht.

Dadurch wird das neue Verfahren auch zu einem universellen, denn es bleiben von den sehr verschiedenen Verunreinigungen, die im Wasser enthalten sein können, keine unberührt!

Um es zunächst kurz zu sagen, besteht die erwähnte ergänzende Nachbehandlung des bereits oxydierten Wassers in einer nochmaligen Elektrolyse desselben unter Anwendung von Aluminium-Elektroden, einer vollständigen Klärung des Wassers durch den entstandenen Aluminiumhydroxyd-Niederschlag und Trennung des geklärten Wassers von letzterem.

Dass dem Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat) die Eigenschaft eigentümlich ist, trübes Wasser zu klären, ist schon lange bekannt gewesen, und mannigfach sind die Vorschläge, die zur Anwendung desselben gemacht wurden.

Zuerst hat man es mit Alaun versucht, indem man eine Lösung desselben dem Wasser zusetzte und den gebildeten voluminösen Niederschlag absetzen liess. Z.B. geschah dies in Paris, auf Vorschlag einer Commission, mit dem trüben Seine-Wasser. (Vergl. Dingl. 1829. 31. 110.) Nachher wurde die Klärung mit Aluminiumchlorid oder Sulfat versucht, event. wurde hinterher auch noch eine äquivalente Menge Natriumkarbonat dem Wasser zugesetzt, wenn es arm an Calciumkarbonat war. (Vergl. Fischer, Technologie des Wassers. Braunschweig 1878. S. 195).

Es scheint in der That, als ob das Aluminiumhydroxyd dazu geradezu prädisponiert sei, als Klärmittel für Wasser zu dienen, denn, wie Fischer (Technologie des Wassers) sagt: werden dadurch organische Stoffe niedergeschlagen. Der gallertartige, voluminöse Niederschlag hüllt nämlich die feinsten und auch gröbsten, im Wasser schwebenden Partikelchen ein, klebt dieselben förmlich zusammen und reisst sie dann mit sich zu Boden. Gewöhnlich setzen sich derartig voluminöse Niederschläge schwer und sehr langsam ab, beim Aluminiumhydroxyd ist aber gerade das Gegenteil der Fall: es setzt sich schnell ab, indem die gallertartige Form desselben in eine stückige oder grobkörnige Beschaffenheit übergeht.

Die Schlüpfrigkeit und die schleimige Beschaffenheit sind es, die den Niederschlag in so besonders hohem Grade dazu geeignet machen, die unendlich kleinen Mikroorganismen festzuhalten, und aus demselben Grunde vermag der Aluminium-Niederschlag auch solche Trübungen zu beseitigen, die z. B. von äussert fein verteiltem Thon etc. herrühren. Endlich giebt der Niederschlag selbst auch zugleich das denkbar beste Filter ab, indem derselbe die gröberen Poren eines Tuchfilters (im Kleinbetriebe) oder von Sandsteinfilter (im Grossbetriebe) ausfüllt, so dass wohl das Wasser, jedoch nicht feste Teile das Filter passieren können.

Die chemische Wirkung, welche die Aluminumplatten bei diesem Prozess ausüben, lässt sich leicht erklären. Das Ozon und das Wasserstoffsuperoxyd, welche noch im Überschuss im elektrolysierten Wasser vorhanden sind, werdem nämlich von dem Aluminium, unter der Einwirkung des Stromes, sofort in ihre Bestandteile zerlegt, und zwar das Ozon in 3 O-Atome, und das Wasserstoffsuperoxyd in $H_2O + O$. Der Sauerstoff beider Verbindungen wird dann von dem Aluminium zur Bildung von Aluminium-Oxyd (Al_2O_3) benutzt: $3O + 2Al = Al_2O_3$, und $3 H_2O_2 + 2 Al = Al_2O_3 + 3 H_2O$. Das Aluminiumoxyd jedoch wird alsbald, in Gegenwart von Wasser, in das Aluminium-Hydroxyd von der Zusammensetzung $Al_2(OH)_6$, oder $Al(OH)_3$ umgewandelt. Gleichzeitig geht nebenbei die gewöhnliche Zersetzung des Wassers einher, wobei indessen wenig Gas entweicht, da das Aluminium-

metall den grössten Teil desselben bindet, indem noch weitere Mengen von Aluminiumhydroxyd entstehen.

Ein solcher Aluminium-Niederschlag lässt sich zwar selbstredend auch in nichtelektrolysiertem, gewöhnlichen Wasser erzeugen, jedoch erfolgt die Bildung desselben dann viel langsamer, weil anscheinend vorher erst das Wasser mit den Gasen gesättigt sein muss, bevor die Verbindung des Aluminiumhydroxydes sich bilden kann.

Auch würde die alleinige Elektrolyse des Wassers mittelst Aluminium-Elektroden nicht genügen, dasselbe völlig zu reinigen, da alsdann nur eine einseitige Klärung des Wassers, nicht aber auch zugleich eine Oxydation der organischen Beimengungen erfolgen würde, denn, wie Fischer (Technologie des Wassers) S. 199 sagt: „kann von einer Desinfektion des Wassers nur allein durch den Aluminium-Niederschlag keine Rede sein, da unreines Wasser auch noch nach dieser Behandlung fault!"

Demnach ist es also durchaus nötig, um vollständig reines Wasser zu erhalten, dass das ganze Verfahren (also eine zweimalige Elektrolyse) ausgeführt wird. Die verschiedenartigen Verunreinigungen des Wassers können eben nicht durch ein einziges Mittel beseitigt werden; darum ist auch die beste Filtration für sich allein immer nur halbe Massregel, und ebenso waren die bisherigen elektrolytischen Methoden nur halb, weil weder gebrauchsfertiges, noch völlig geklärtes Wasser erzielt wurde.

Betreffs der praktischen Ausführung des neuen Verfahrens wird, wie schon hervorgehoben wurde, besonders zu unterscheiden sein zwischen: Gross- und Kleinbetrieb, ferner aber auch zwischen: stationärem und ambulantem Betriebe, und, gemäss der Grösse und Art des Betriebes müssen auch die Einrichtungen oder Apparate zur Ausführung des Verfahrens sich den jeweiligen Verhältnissen nach Möglichkeit anpassen.

Muss für den Grossbetrieb sowohl die ergiebigste, wie auch die billigste Methode zur Erzeugung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd angewendet werden, und muss beim Grossbetriebe auf die beste Verwendung der Nebenprodukte Bedacht genommen sein, so fallen diese Erwägungen beim Kleinbetriebe weg, und anstatt derselben wird die einfachste Art der Ausführung in's Auge zu fassen sein.

Auf jeden Fall wird auch für den Grossbetrieb eine elektrolytische Darstellung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd als diejenige zu wählen sein, mittelst welcher man die genannten Agentien am reinsten gewinnt. Bei der Ozon-Darstellung aus Luft z. B. wird regelmässig ein Teil des in der Luft enthaltenen Stickstoffes in salpetrige Säure verwandelt. Würde man daher ozonisierte Luft zur Oxydation des Wassers anwenden, so würde man das Wasser durch Zufuhr von salpetriger Säure verschlechtern. Wendet man reinen Sauerstoff an, um mittelst des Funken-Induktors einen Teil desselben zu ozonisieren, so wird allerdings die Bildung der salpetrigen Säure vermieden, doch würde diese Darstellungsmethode vielleicht zu teuer sein, besonders da man in diesem wie in ersterem Falle noch ausserdem das erforderliche Wasserstoffsuperoxyd anderweitig zu beschaffen und dem Wasser nachträglich zuzusetzen haben würde.

Die für den Grossbetrieb geeignetste Methode dürfte die Darstellung von Ozon etc.-haltigem Knallgas aus verdünnter Schwefelsäure, mittelst Platin-Elektroden sein und zwar unter Berücksichtigung aller jener Umstände, die zur möglichst grossen Ausbeute an Ozon und Wasserstoffsuperoxyd beitragen. Diese Umstände sind: Elektroden von Drath, Verdünnungs-Verhältnis der Schwefelsäure von 1 : 5, starke Abkühlung des Elektrolyten, hochgespannter Strom von passender Stärke.

Das erhaltene Ozon etc.-haltige Knallgas würde unter starkem Druck so lange durch das zu reinigende Wasser zu leiten sein, bis dasselbe seines Gehaltes an wirksamen Agentien völlig beraubt wäre. Alsdann wäre das Knallgas in Gasometern zu sammeln und mit der erforderlichen Menge atmosphärischer Luft gemischt, zum Betriebe von Gasmotoren zu verwerten sein. Hierdurch würde ein Teil der Kosten des Reinigungs-Verfahrens wieder eingebracht werden. Das mit Ozon und Wasserstoffsuperoxyd reichlich beladene Wasser wäre nun in geeignete Zersetzungs-Apparate einzulassen, um der Elektrolyse mittelst Aluminium-Elektroden unterworfen zu werden, bis jede Spur jener Agentien aus dem Wasser entfernt ist. Die in Anwendung zu bringenden Zersetzungs-Apparate könnten zweckmässig aus offenen, gemauerten und cementierten Bassins bestehen, worin eine Anzahl hinreichend grosser und dicker Aluminium-Elektroden angeordnet sind. Bei der

Elektrolyse mittelst der Aluminium-Elektroden ist ein Strom von niederer Spannung und grösserer Intensität vorzuziehen. Die Elektroden müssen paarweise (abwechselnd an einer und der anderen Seitenwand) angebracht sein, sie müssen vertikal stehen, damit der Niederschlag an den Platten heruntersinken kann, und das Wasser muss in fortwährender Bewegung erhalten werden, damit der Aluminium-Niederschlag sich nicht zwischen den Elektroden festsetzen und Kurzschlüsse herbeiführen kann. Eine solche stetige Bewegung des Wassers liesse sich vielleicht am besten dadurch erreichen, dass man eine Anzahl Zersetzungszellen in fortlaufender Reihe anordnet und dass man das Wasser durch ein Gefälle zwingt, nach einander sämtliche Zersetzungszellen zu durchlaufen. Die Anzahl der Zellen würde sich nach der Zeit und der Stromstärke zu richten haben, und so gewählt werden müssen, dass das Wasser nach dem Passieren der letzten Zelle völlig von Ozon etc. befreit ist. Nachher könnte man das Wasser in ein grosses Klärbassin bringen, und dasselbe nach dem Absitzen von dort durch geeignete Filter-Vorrichtungen laufen lassen. Als solche dürften sich am besten poröse Sandsteinplatten eignen. — Jede Zersetzungszelle müsste noch mit einer Ablass-Vorrichtung, dicht über dem Boden befindlich, versehen sein, damit der dort angesammelte Niederschlag für sich allein herausgelassen und abgepresst werden kann. Durch eine angemessene Verwertung dieses Niederschlages kann ein weiterer Teil der Kosten zurückgewonnen werden. Da das Aluminiumhydroxyd sich leicht in Säuren auflöst, z. B. in Salzsäure, so kann die Lösung des Aluminiumchlorids zur Desinfektion Anwendung finden. Es wäre bei einem grösseren Betriebe vielleicht möglich, mit Hilfe von Aluminiumchlorid auch noch die städtischen Abwässer zu desinfizieren; ja man könnte hieraus durch Fällung als Hydroxyd-Niederschlag und durch nochmaliges Trocknen und Glühen desselben auch aus dem Schmutzwasser einen grossen Teil des verwendeten Aluminiums nochmals wiedergewinnen, wenn die Kosten dieses, allerdings umständlichen und unsauberen Verfahrens nicht etwa den Wert des zurückgewonnenen Aluminiums übersteigen würden.

Beim Kleinbetriebe, um den es sich zunächst handeln soll, kommt es auf die einfachste Art der Ausführung an, und auf Vermeidung aller kostspieligen Apparate. Als einfachster Apparat kann z. B. ein Fass von Holz dienen, oder auch ein cylindrisches Gefäss aus emailliertem Eisen.

In einem solchen Behälter müssen sich 2 Paare Elektroden befinden, und zwar ein paar Platindraht-Elektroden (oder solche aus gut verplatiniertem Silberdraht) am besten in Form flacher Uhrfedern, und ein paar Aluminium-Elektroden, bestehend aus dicken Aluminiumblechen. Die ersteren können etwa in halber Höhe des Behälters so angebracht sein, dass die Stiele derselben durch die Wandungen des Behälters durch einander gegenüber befindliche Spunde hindurch gehen, und so dass die Spiral-Elektroden in horizontaler Lage dicht über einander sich befinden. Die Aluminium-Elektroden sind zweckmässig hängend anzubringen, und zwar an einen Verschlussdeckel, der in seiner Mitte eine runde Oeffnung hat, um den Behälter mittelst eines Schlauches mit Wasser füllen zu können. Endlich wäre noch eine Filtrier-Vorrichtung, unten seitlich an dem Behälter, anzubringen, sowie etwa eine einfache Einrichtung (Quirl mit Kurbel) um das Wasser während der Bearbeitung durcheinanderrühren zu können.

Als geeignete Filtrier-Vorrichtung empfiehlt sich ein Ansatz in Form einer kurzen, weiten Röhre mit einem Verschlusskopf, der daran durch Schrauben befestigt werden kann. In das Filter kommt eine durchlöcherte Platte, die mit einer Tuchplatte belegt wird. Weisses, feines Tuch eignet sich sehr gut zum Filtrieren des gereinigten Wassers, weil es das letztere leicht und völlig klar durchlaufen lässt. An dem Verschlusskopf des Filters ist ein Ablaufhahn anzubringen, woraus das Wasser abgelassen werden kann. In dem untersten Raum des Behälters kann sich der Niederschlag sammeln, und um denselben für sich allein abzulassen, ist im Boden des Behälters noch ein besonderer Abflusshahn anzubringen.

Diese knappe Schilderungen der Ausführungs-Vorrichtungen für Gross- und Kleinbetrieb mögen vorläufig genügen; Verfasser behält sich vor, später genaue Beschreibungen derselben zu veröffentlichen.

Die Art der Ausführung des Reinigungs-Verfahrens mittelst eines Apparates für

Kleinbetrieb wird zwar schon ohne weiteres verständlich sein, dennoch mag im Nachstehenden zum Schluss noch eine Beschreibung derselben folgen.

Der Behälter oder Reinigungsapparat ist mittelst eines Schlauches mit Wasser zu füllen. Die aussen mit Klemmschrauben versehenen Platin-Elektroden werden mittelst eines Leitungsdrahtes von genügender Stärke mit der Stromquelle verbunden. Angenommen der Reinigungsbehälter vermöge 1 Hektoliter Wasser in sich aufzunehmen, und es wäre Beleuchtungsstrom von 110 Volt Spannung zur Verfügung, so würde man den Strom passend in einer Stärke von 50 bis 60 Ampère anzuwenden haben. An den spiralförmigen Draht-Elektroden macht sich sofort eine lebhafte Gasentwicklung bemerkbar und zwar lösen sich die Gase von den Draht-Elektroden in feinster Verteilung, in äusserst kleinen Bläschen ab, und es steigen die Gase wie ein feiner Nebeldunst in der Form eines Schlauches nach oben. Die feine Verteilung der Gase bei Anwendung der Draht-Elektroden ist eben der Grund, weshalb solche aus Draht und nicht solche von Blech angewendet werden müssen.

Auf diese Art erreicht man es, dass relativ wenig von den entwickelten Gasen verloren geht, obgleich der Behälter oben offen ist. In der feinen Verteilung, in der das Gasgemenge auftritt, können die in Wasser löslichen Gase am leichtesten von demselben aufgenommen werden. Daher erfordert es nicht allzulange Zeit, bis das Wasser genügend mit Ozon und Wasserstoffsuperoxyd gesättigt ist. Man erkennt diesen Punkt nicht allein an dem charakteristischen Ozon-Geruch des Wassers, sondern besser und zuverlässiger an der intensiven Blaufärbung, welche das ozonisierte Wasser auf Zusatz von Jodzinkstärkelösung annimmt. Ist ein solcher Ozon-Ueberschuss im Wasser vorhanden, so dass eine Probe des Wassers mit einigen Tropfen des genannten Reagens sich mindestens himmelblau färbt, so berechtigt derselbe zu der sicheren Annahme, dass alle oxydierten Stoffe zerstört sind.

Die Stromzuleitung ist nun umzuschalten, so dass die Platin-Elektroden ausser Thätigkeit, und statt dessen die Aluminium-Elektroden in Thätigkeit treten. Die Aluminium-Elektroden sollen im Gegensatz zu den Platin-Elektroden eine möglichst grosse Oberfläche haben, und ihre Stellung soll darum eine vertikal-hängende sein, damit der sich auf den Platten bildende Niederschlag sich leicht von den Elektroden ablösen und sich im Wasser verteilen kann. Wenn es möglich ist, bei diesem zweiten elektrolytischen Prozess einen Strom von niederer Spannung anzuwenden, so ist dies vorteilhafter. Ist z. B. die als Stromquelle dienende Dynamomaschine so eingerichtet, dass sie auf eine Stromspannung von 65 oder 50 Volt gestellt werden kann, so kann man von dieser Einrichtung jetzt Gebrauch machen.

Wie lange dieser Prozess andauern muss, lässt sich vorher nicht für jeden einzelnen Fall mit Bestimmtheit sagen, aber die Beendigung desselben ist in allen Fällen leicht durch Prüfung einer abfiltrierten Wasserprobe zu ermitteln.

Bleibt das Wasser auf Zusatz von Jodzinkstärkelösung farblos, so ist alles Ozon aus dem Wasser entfernt, und demnach der Prozess beendet. Zweckmässig lässt man alsdann dem Niederschlage eine kurze Zeit zum Absetzen, bevor man das Wasser durch das Filter ablaufen lässt.

Verfasser hat durch eine grosse Zahl von Versuchen und Untersuchungen festgestellt, dass mit Hilfe dieses Verfahrens jedes natürlich vorkommende Wasser, selbst wenn es in jeder Beziehung schlecht ist, sich so reinigen lässt, dass es allen Anforderungen genügt, die überhaupt an gutes Trinkwasser gestellt werden können.

Die gewöhnlichen Wasser-Bakterien unterliegen ebenso leicht, als pathogene Mikroorganismen, niederen Tiere und Algen der Oxydations-Wirkung des Ozons pp., auch gelingt es leicht sämmtliche, als organische Substanzen (im chemischen Sinne) bezeichnete Verunreinigungen des Wassers vollständig zu oxydieren. Die Ueberführung von Ammoniak-Verbindungen und von salpetriger Säure in Salpetersäure erfordert allerdings bedeutend stärkere Wirkungen, doch sind sowohl Ammoniak, wie salpetrige Säure meistens nur in so geringen Mengen auch in schlechtem Wasser vorhanden, dass bei der Ausführung des Verfahrens in der vorher geschilderten Art gewöhnlich alles Ammoniak und auch alle salpetrige Säure in die weniger gefürchtete Salpeter-Säure verwandelt sind, oder doch der grösste Teil von ihnen.

Schon erwähnt ist, dass auch schlechter fauliger Geruch des Wassers durch Ausführung des Verfahrens beseitigt werden kann, doch ist dazu allerdings eine sehr anhaltende und intensive Wirkung erforderlich. Der erste Teil des Verfahrens

muss ungebührlich lange dauern; es muss ein sehr grosser Ueberschuss von Ozon in Aktion treten, bevor es gelingt, den üblen Geruch zu beseitigen. In der Praxis wird dieser Fall gewiss nicht oft vorkommen, da doch wohl in der Regel besseres, als geradezu stinkendes Wasser zur Verfügung stehen wird, aber vom Verfasser ist mehrfach das Experiment durchgeführt worden und zwar mit vollständigem Erfolg.

Dass nach erfolgter Oxydation der organischen Substanzen und Organismen etc. noch eine mechanische Abscheidung derselben folgen muss, sofern man das Produkt des Reinigungsprozesses als „reines Wasser" bezeichnen will, ist selbstverständlich. Wie zu Anfang ausführlich dargelegt, ist es aber auch notwendig, das Wasser von dem Ueberschusse der Oxydationsmittel völlig zu befreien, bevor es geniessbar ist.

Vollkommener und in einfacherer Art, als beides mittelst der Aluminium-Elektrolyse geschieht, kann wohl kaum die Klärung und ebensowenig die Desoxydation geschehen. Die in dieser Beziehung vom Verf. angestellten Versuche ergaben die besten Resultate. Das entozonisierte Wasser erwies sich stets als krystallklar und völlig farblos, geruchfrei und vom reinsten Geschmack. — Die chemische Vergleichs-Analyse ergab: Abwesenheit von organischen Substanzen, Anwesenheit nur noch von Spuren Ammoniak und salpetriger Säure bei solchem Wasser, worin vorher bedeutende Mengen organischer Substanzen, und ansehnliche Mengen von Ammoniak und salpetriger Säure nachgewiesen waren.

Einige Versuche, die Verf. mit solchen Wasserproben machte, denen absichtlich pathogene Keime in sehr erheblicher Menge zugesetzt waren, hatten das Ergebnis, dass auch die pathogenen Mikroorganismen (Cholera, Typhus) der Behandlung unterlegen waren.

Indem Verfasser seine Errungenschaft hiermit der Oeffentlichkeit übergiebt, sieht sich derselbe zugleich veranlasst mitzuteilen, dass ihm das Verfahren patentiert ist. Der Patentschutz schliesst jedoch Versuche im Kleinen nicht aus, vielmehr würde Verfasser sich freuen, wenn recht Viele sich von der Vortrefflichkeit des Verfahrens überzeugen, und zur Einführung desselben in die Praxis mitbeitragen möchten.

Versuchs-Apparate, sowie auch grössere Apparate zur Ausführung des Verfahrens im Kleinbetriebe sind von L. & M. Lantenschläger in Berlin. N, Oranienburgerstrasse 54 zu beziehen.

In einem späteren Aufsatz wird Verf. genaue Beschreibungen der verschiedenen zur Ausführung des Reinigungs-Verfahrens von ihm konstruierten Apparate liefern, worauf schon jetzt hingewiesen sein mag.

Es handelt sich besonders um zwei verschiedene Apparate, die für verschiedene Anwendungszwecke speziell eingerichtet, als Typen für stationären und ambulanten Betrieb anzusehen sind. Der für stationären Betrieb bestimmte Apparat eignet sich vorzugsweise für Krankenhäuser, Irren- und andere Anstalten, Kasernen, grössere Fabriken u. s. w. Der ambulante Apparat dagegen, welcher die Form eines Kastenwagens erhalten soll, ist für die Anwendung in kleineren Städten, ländlichen Orten gedacht, besonders zum Gebrauch bei Epidemieen, ferner aber auch zum Gebrauch der Truppen im Felde, speziell bei Festungs-Belagerungen, wo die Truppen lange Zeit in Feldlagern untergebracht werden müssen, wo es oft an gutem Trinkwasser fehlt.

Die Form des ambulanten Reinigungs-Apparates hält Verf. deshalb zum Gebrauch in kleineren Orten für zweckmässig, weil es möglich ist, mit diesem Apparate die einzelnen Strassen mit gutem Wasser zu versorgen, ohne dass die Bewohner genötigt wären, ihren Bedarf von einer entlegeneren Stelle des Ortes zu holen. Ferner können mehrere kleine Landgemeinden sich zusammen eines solchen Apparates bedienen, da derselbe leicht von einem zum andern Ort transportiert werden kann.

Die Zuführung zuverlässig guten und reinen Wassers wäre mittelst dieser Apparate auf die einfachste Weise ohne kostspielige Röhrenleitungen möglich, wenn man dieselben auf einem öffentlichen Platze aufstellte, und von da aus alle Strassen abfahren liesse, um jedem Einwohner das benötigte Wasserquantum zu verabfolgen.

Vielleicht wäre es auch möglich, die Truppen für den Feldkrieg mit solchen ambulanten Apparaten auszurüsten, die dann den Truppen folgen müssten, um die durstigen Mannschaften mit gutem Trinkwasser, die Aerzte mit sterilem Wasser zur Pflege der Verwundeten zu versehen. Wenn auch nicht gerade zum Betriebe der nötigen Dynamomaschinen Lokomobilen mitgenommen würden, einige Pferde möchten wohl auch im Stande sein, mittelst eines

Göpelwerkes die Dynamomaschine in Betrieb zu setzen, um den Strom zum Reinigen des Wassers zu liefern.

Ein Vorschlag zur Förderung der Galvanotechnik.

Von
Ingenieur Dalchow (Berlin).

Mit Recht wurde von Herrn Steinach in dem in der ersten Nummer dieser Zeitschrift veröffentlichten Aufsatze darüber geklagt, dass viele Leute sich der Galvanotechnik widmen, die gar nicht dazu berufen sind. Trotzdem giebt es auch viele tüchtige Galvanotechniker, die ihr Fach gründlich gelernt haben und die auch den modernen Anschauungen entsprechend arbeiten, wie solche z. B. in dem Werke: „Die galvanischen Metallniederschläge“ von Buchner und Steinach entwickelt wurden. Aber selbst diese tüchtigen Kräfte sind heute leider vielfach nicht in der Lage, gute Arbeiten zu liefern, weil die Grosshändler für galvanisierte Waaren so niedrige Preise bezahlen, dass dafür etwas Gutes überhaupt nicht geliefert werden kann. Die Galvanotechnik muss sich leider dazu ausnutzen lassen, den an und für sich auf billigstem Wege hergestellten Massenwaaren einen Glanz aufzuhauchen, der sie gerade für den Verkauf mit einem lockenden Schein versieht; ob der Ueberzug auch haltbar ist, das ist dem Händler Nebensache. Dass bei den trüben Erfahrungen, die das Publikum macht, der galvanotechnische Beruf in Ungunst gekommen ist, erscheint nicht überraschend. Die Galvanotechnik muss mit diesen ungünstigen Verhältnissen rechnen, bis das Publikum energisch wieder nach guten Waaren verlangt und den Händler zwingt, höhere Anforderungen an die galvanotechnischen Anstalten zu stellen und bessere Preise zu zahlen.

Erfreulicher Weise erscheint diese bessere Zeit nicht mehr so ganz fern zu sein, denn wie man z. B auf der letzten Berliner Messe beobachten konnte, wünschten die Grosshändler vielfach ausdrücklich bessere Waare; es dürften gerade in der nächsten Zeit tüchtige Galvanotechniker wieder mehr geschätzt werden, und wie uns mitgeteilt wird, kommt man in mehreren grossen Berliner Metallwaarenfabriken endlich zu der Einsicht, dass man auch die Galvanisierräume einmal zeitgemäss umgestalten müsse. Wenn es sich darum handelt, galvanisierte Waaren gut und billig herzustellen, so ist dies Vorgehen natürlich der einzig richtige Weg, denn es ist unglaublich, wieviel Geld in Metallwaarenfabriken mit schlechten Bädern bei unkundiger Bedienung vergendet wird, ohne dass der Fabrikant je Gewähr für guten Ausfall und dauernde Haltbarkeit der Waare hat.

Erscheint unsere Hoffnung auf die Zukunft berechtigt, so erscheint auch der Zeitpunkt für die Herausgabe dieser Zeitschrift ganz vortrefflich geeignet. Leider fehlte es bisher unter den Galvanotechnikern ganz an einem Zusammenhalt und alle Galvanotechniker, die ihren Beruf in Ehren halten, werden gewiss freudig ein Unternehmen begrüssen und unterstützen. das es sich zur Aufgabe macht, ein geistiges Band um sie alle zu flechten und die praktischen Interessen zu fördern.

Bisher ist für die beständige Weiterentwickelung der Galvanotechnik noch wenig gethan worden und doch müssen auch hier Fortschritte erzielt werden, nicht blos in der eigentlichen Durchführung der Arbeiten, sondern auch in der Erzielung neuer technischer Effekte und Leistungen. Dies gilt namentlich insoweit, als die Galvanotechnik in den Dienst des Kunstgewerbes tritt. Mit dem ewigen Einerlei der Cuivrepoli-Waaren darf man dem Geschmack des Publikums nicht mehr entsprechen wollen, denn die unwerthigen Erzeugnisse auf diesem Gebiete haben längst den Argwohn und Widerwillen gegen diese Waaren erregt. Auch die Nachahmungen antiker Patinas sind bei der grossen kaufenden Masse keine Zugartikel mehr.

Warum soll denn auch die Galvanotechnik stets blos die Nachahmerin „echter“ Waaren sein, während sie recht gut auch als eine selbständige Kunst auftreten könnte? Wunderbare Erfolge würde der Galvanotechniker erzielen können, wenn er auch in der Kunst, die galvanischen Metallniederschläge zu färben, sich unterrichten würde. Unsere Zeit liebt bunte, lebendige Farbenwirkungen in massvollen Grenzen. Vasen, Lampenfüsse oder ähnliche mit erhabenen Verzierungen versehene Gusswaaren würden mit teils durch wiederholte galvanische Ueberzüge verschiedener Art, teils durch chemische Färbung sorgfältig abgetönten Medaillons, Figuren oder Landschaftsdarstellungen etwas Neues

und Schönes sein, das beim Publikum Anklang finden wird. Da solche Arbeiten nur der Galvanotechniker herstellen kann, so sind sie auch nicht als blosse Nachahmungen „echter“ Kunstwaaren zu betrachten. Infolge dessen dürfen für solche Arbeiten auch Preise gefordert werden, die der Leistung entsprechen. Dass endlich auf diesem Gebiete die Galvanotechnik nach der Kunst und dem Können des Einzelnen belohnt würde, liegt auf der Hand. Der Unkundige, der wohl ein mangelhaftes Vernickeln oder Vermessingen ausführen kann, darf sich an solche Arbeiten überhaupt nicht heranwagen.

Wir haben also einen Weg gezeigt, der zwar nur eine Anregung vorerst ist, der aber der Galvanotechnik zu Ehren verhelfen kann.*)

— —

Referate.

Projekt der industriellen Wasserstoff- und Sauerstoffgewinnung auf elektrolytischem Wege. Von Prof. Dr. A. Latschinow (Nach Zeitschr. f. Elektrot. 1894, pp. 338, 364, 382.)

Mit der Frage der industriellen Wasserelektrolyse hat sich Latschinow von Mitte 1887 an beschäftigt und konnte im Mai 1888 sich um ein Privilegium in Russland bewerben, erhielt auch noch Ende 1888 Patente auf seine Methode in England, Deutschland, Frankreich und Belgien.

Er hatte Versuche in Wannen verschiedener Art angestellt und durch seine Experimente die wichtigsten praktischen Seiten dieses Gegenstandes erklärt, z. B. die Anwendbarkeit verschiedener Elektroden zur Elektrolyse basischer oder angesäuerter Flüssigkeiten, Vor- und Nachteile verschiedener Scheidewände behufs Trennung beider Gase, die Grenzen der zulässigen Stärke des elektrischen Stromes, die rationelle Einrichtung der Glocken und Gasbehälter.

Zur Demonstrierung der Wirkung seiner Batterie stellte Latschinow dieselbe auf der IV. Petersburger Elektrischen Ausstellung aus; durch einen Unglücksfall aber erlitten die verwendeten Zinnwannen Schaden und anstatt des projektierten konstanten Betriebes wurden sie nur einigemal und für kurze Zeit in Thätigkeit gesetzt. Eine Beschreibung der elektrolytischen Batterie in Zeitschriften unterliess der Erfinder, da er mit einigen ausländischen Firmen behufs Verkaufs in Unterhandlung stand. Diese aber blieben erfolglos und so stellte Latschinow die Zahlung der progressiv steigenden Gebühren ein, die Nutzniessung dieser Erfindung durch Publikation derselben in der Presse der technischen Welt frei überlassend.

Im Jahre 1890 wurden in Frankreich von zwei verschiedenen Personen zwei von einander unabhängige Privilegien auf Wannen genommen, die grosse Aehnlichkeit mit denen Latschinows haben und von französischen Zeitschriften freudigst begrüsst wurden. Indem diese Punkte hervorhoben, die aber schon Latschinow 1888 patentiert erhalten hat. Diesen Sachverhalt hebt der Erfinder besonders hervor, um nicht in den Verdacht zu kommen, ein Nachahmer der französischen Erfinder zu sein.

I. Theoretische Betrachtungen.

Auf dem Gebiete der Elektrolyse wurden seit einer Reihe von Jahren schon die wichtigsten Erfolge erzielt, so in der Elektrometallurgie in der Raffination der Metalle u. s. w., so dass es nicht utopisch sein konnte, den elektrischen Strom auch für die industrielle Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff anzuwenden. Trotzdem wurde es für unmöglich gehalten, mit einer elektrischen Methode Wasserstoff zu gewinnen, denn man rechnete so: 1 Amp. ergiebt pro Std. 420 ccm Wasserstoff, zur Erzeugung von 1 cbm Wasserstoff muss also ein Strom von 100 Amp. 24 Stunden lang wirken und ein derartiger Strom müsste zur Füllung eines kleinen Ballons von 640 cbm Inhalt 2 Jahre lang wirken.

Verschiedene Betrachtungen aber liessen es dem Erfinder unzweifelhaft erscheinen, dass dennoch auf diesem Wege Wasserstoff und Sauerstoff industriell dargestellt werden könnte. Erstens verdankt der aus Zink oder Eisen und Schwefelsäure entstehende Wasserstoff eigentlich auch nur dem Zustandekommen eines elektrischen Stromes, hervorgerufen durch metallische oder sonstige elektromotorisch wirksame geringe Beimengungen des Metalls seine Entstehung. In zweiter Linie ist die noch vor 10—15 Jahren als Utopie geltende Gewinnung des Kupfers und anderer Metalle auf elektrolytischem Wege zu einer wichtigen und billigen Erzeugungsmethode der betreffenden Metalle geworden. Drittens lässt sich aus einer einfachen Berechnung ersehen dass die zur Zersetzung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff aufzuwendende elektrische Energie ganz in praktischen Grenzen liegt.

Die Erzeugung des Wasserstoffs z. B. für die Zwecke der Füllung von militärischen Ballons erfordert ein grosses Material und viel Transportkosten, wenn dies im Felde vorgenommen werden soll. Verwendet man mit Wasserstoff unter 100 Atm. Druck gefüllte Stahlcylinder, so verringert sich dieses Gewicht bedeutend.

Die Füllung dieser Cylinder aber kann ganz gut mit elektrolytischem Wasserstoff geschehen und mit umso grösserer Ersparnis, als der nebenbei entstehende Sauerstoff ein geschätzter und vielfach verwendeter Körper ist.

Das Wichtigste bei dieser elektrolytischen Wasserstoffgewinnung ist die Anordnung der Apparate. Zur Zerlegung des Wassers benötigt man eine Spannung von 1,5 Volt., die allerdings bei den zur Verwendung gelangenden starken Strömen auf etwa 2,5 Volt. normiert werden muss. Ist nun eine Dynamo von

*) Den Ausführungen des Verfassers möchten wir uns auf's engste anschliessen und hoffen, dass die von ihm gebrachte zeitgemässe Anregung zur Förderung der Galvanotechnik in den beteiligten Kreisen Anklang finden wird. D. H.

110 Volt. zur Verfügung, so können damit 110 : 2,5 = 44 Apparate in Hintereinanderschaltung gespeist werden und mit einem Strom von 600 Amp. bei obiger Spannung, wozu etwa 100 Pfdkr aufzuwenden wären, ist die Füllung des vorher angenommenen Ballons in 60 Std. vollzogen.

II. Das Prinzip der Einrichtung einer elektrolytischen Batterie.

Bei der Wasserelektrolyse im Laboratorium verwendet man gewöhnlich Platinelektroden in angesäuertem Wasser und Glasgefässe. Diese Methode ist jedoch für industrielle Zwecke ungeeignet wegen der Zerbrechlichkeit des Glases und der Kostspieligkeit des Platins. Eisen- oder Messingelektroden sind nicht anwendbar, weil sie durch die Elektrolyse gelöst werden. Lutschinow wandte nun an Stelle des angesäuerten Wassers eine Lösung von Aetznatron an, die sich in einer Wanne aus Thon oder Porzellan befand. (Fig. 1 u. 2.)

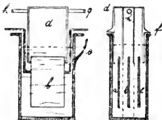


Fig. 1. Fig. 2.

Die Elektroden a, b, c waren aus Eisen, zuweilen vertikal genutet, so dass die Gasblasen leicht aufsteigen konnten, oder auch aus Eisennetz. Eine Seite der Batterie erhielt eine Nase e, in welcher der Wasserstand beobachtet werden und durch welche ein Nachfüllen von Wasser resp. Aetznatronlösung stattfinden konnte. Letzteres ist nötig um die Konzentration aufrecht zu erhalten, die mittels Aräometers kontrolliert wird. Zur Sammlung der Gase ist der obere Teil der Wanne mit einer Glocke bedeckt, die in 3 Teile eingeteilt ist und deren Ränder in die Flüssigkeit eintauchen. Die Gase entströmen durch Röhrchen h und q.

Um die Vereinigung der Gase zu verhindern, werden Ebonit-Rahmen, die mit einem Asbestgewebe überzogen sind, eingehängt. An Stelle des Asbestgewebes könnte Pergamentpapier zur Verwendung gelangen, auch Segeltuch und Filz, wenn man sie alle Monate 2—3mal auswechselt.

III. Die vervollkommnete Type der elektrolytischen Wanne.

Die im Absatz II beschriebenen Wannen leiden daran, dass sie bei grösseren Dimensionen leicht brechen und die Herstellung sich sehr erschwert. Deshalb arbeitete Lutschinow eine andere Wannentype aus, bei welcher das äussere Gefäss aus Metall ist und zugleich die Kathode bildet.

Die elektrolytische Wanne (s. Fig. 3 u. 4) besteht aus einem viereckigen guss- oder schmiedeeisernen Reservoir a a, das oben eine

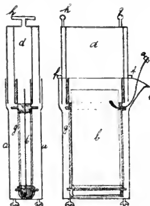


Fig. 3. Fig. 4.

kleine Erweiterung hat, in welche die Glocke d streng passend hineingeht und auf f f aufliegt.

Der rechte schmale Rand des Reservoirs ist in der Mitte abgebogen und bildet eine Nase e, aus welcher überschüssige Flüssigkeit auslaufen kann. Das einzelne Gefäss steht auf 4 Isolierfüssen und eine ganze Batterie nicht direkt auf dem Fussboden, sondern auf niedrigen Bänken, um Stromleitung durch den Boden zu verhindern. Die Wandungen eines solchen Gefässes sind Kathoden der betreffenden Wanne, als Anode dient ein Eisenblech b, umgeben von einem mit ihm verbundenen Kasten g, der aus zwei Ebonitrahmen (oben und unten) besteht, die mit Ebonitstäben verbunden sind. Diese Stangen sind von aussen mit Pergamentpapier umwickelt, so dass ein dichtabgeschlossener Kasten entsteht, der nur oben offen ist, so dass nur der Sauerstoff in die innere Kammer der Glocke d gelangen kann.

Am oberen Teil der Elektrode b ist ein biegsamer Leitungsdraht angelötet, der durch die Nase c hervorsteht, welch letztere zur Isolierung dick lackiert oder mit Kautschuk gefüttert sein muss.

Die zum Auffangen der Gase bestimmte Glocke d ist in zwei Teile geteilt, einen inneren mit der Ableitung bei g und einen äusseren mit der Ableitung bei h. Die Glocke ist von der Wanne nicht isoliert, deshalb muss der unterste Teil der inneren Kammer bis zur Flüssigkeitsoberfläche mit Ebonit oder Schiefer belegt sein, wie die Schraffierung zeigt, damit sich nicht an den inneren Wandungen auch Wasserstoff entwickelt, welcher den Sauerstoff verunreinigen würde.

Die Wanne wird mit einer 10—15%igen Aetznatronlösung, die möglichst rein von Kohlensäure sein muss, gefüllt.

Die Grösse der Wannen entspricht selbstredend der Stromstärke. Für 300 Amp. soll man eine Anode von 90 cm Höhe und 50 cm Breite nehmen, also eine Fläche von 2×45 qdm. In diesem Falle müssen die inneren Dimensionen der Wanne sein 50×100×11=60 l.

Die Wannen werden zu einer Batterie verbunden, wie Fig. 5 zeigt. Dabei werden alle

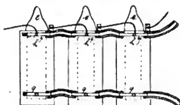


Fig. 5.

T förmigen Rohre durch kurze Kautschukschläuche zu zwei ganzen Gasableitungsrohren, durch welche Sauerstoff resp. Wasserstoff strömt, verbunden. Natürlich wird das eine Ende eines solchen Rohres geschlossen, das andere aber durch einen langen Schlauch mit dem entsprechenden Gasbehälter verbunden. Diese letzteren sind gewöhnlich mit Gegengewichten versehen, so dass in den Rohrleitungen kein Druck vorhanden ist. sonst würde die Flüssigkeit aus der Wanne austreten. Bei kleinen Batterien kann man statt der Gasbehälter Kautschuksäcke verwenden.

IV. Trocken-Kammer.

Die sich entwickelnden Gase reissen zwar einen geringen Teil der Flüssigkeit in Form von feinem Staub mit sich fort, können jedoch in den meisten Fällen sofort benutzt werden. Um sie für einige spezielle Verwendungen zu trocknen, kann man einfache Trockenvorrichtungen anwenden.

Eine Trockenkammer, wie sie Latschinow angiebt, hat die Form eines länglichen Kastens mit einem abgerundeten Boden und einer Scheidewand. Diese teilt den Kasten in zwei nach oben von einander abgeschiedene Räume, geht aber nicht ganz bis zum Boden herab, so dass das Gas gezwungen ist, durch eine hier angebrachte Schicht von mit Schwefelsäure getränkten Bimssteinstücken hindurchzugehen, wodurch es nicht nur getrocknet, sondern auch vom mitgerissenen Alkali befreit wird. Oder man kann auch ein längeres mit der hygroskopischen Masse gefülltes Rohr verwenden.

Von den nun folgenden Abteilungen V. Alarmglocke, VI Druckwannen, VII. Die elektrolytische Wanne für den Hausgebrauch. VIII. Ausgaben bei der Sauerstoff- und Wasserstoffgewinnung mittels Elektrolyse sei nur noch kurz das Wichtigste angegeben.

Wenn durch irgend einen Umstand in der Batterie eine Erhöhung des Gasdruckes eintritt, z. B. dadurch, dass der Gasbehälter gefüllt ist, so wird das Niveau in der Glocke herabgedrückt und Flüssigkeit läuft bei der Nase e aus.

Sorgt man nicht durch Anbringung von Rinnen unter den Nasen für Ablauf der alkalischen Flüssigkeit, so wird dieselbe nicht nur die Holzgestelle verderben, sondern auch teilweise Kurzschluss herbeiführen können. Es wäre daher zweckmässig, eine Vorrichtung anzubringen, welche durch Schliessen des Stromkreises eines Klingelwerkes eine Alarmierung herbeiführen könnte. Eine solche Vorrichtung besteht einfach aus einem Quecksilbermanometer, dessen Metall mit dem einen Pol der Klingelbatterie konstant verbunden ist, während der andere Pol mit einem eingeschmolzenen Platindraht in Verbindung steht, der bei äusserer Druckerhöhung mit dem innen steigenden Quecksilberfaden in Berührung kommt und dadurch Kontakt macht.

Das in den Gasbehältern gesammelte Gas kann mittels einer Pumpe in stählerne Reservoirs gepumpt werden. Man kann aber durch Verwendung von sogenannten Druckwannen eine Compression ohne Druckpumpe erzielen. Dieselben lassen sich nach dem schon dargethanen Prinzip konstruieren, müssen natürlich aus entsprechend kräftigem Material gebaut sein und bis auf die Gasableitungsröhren absolut dicht schliessen.

In denjenigen Fällen, wo man wenig Gase bedarf, z. B. in Apotheken, Lehranstalten, kann man die vereinfachte elektrolytische Wanne benutzen. Sie besteht aus einem etwa 2 m langen paraffinierten Holzkasten, der durch eiserne, nahe bei einander befindliche, hermetisch eingefügte Elektrodenplatten in eine Reihe von Zwischenräumen geteilt ist. In den Kammern befinden sich kurze, nicht leitende Scheidewände deren obere Ränder im Niveau des Kastendeckels sind und von deren unteren Rändern Pergamentpapierblätter herabhängen. Die ganze Batterie wird bis zu $^2/_3$ des Inhalts gefüllt und mit einem dicht schliessenden Holzdeckel verschlossen. Die beiden äusseren Eisenplatten sind mit der Stromzuleitung in Verbindung, alle dazwischen liegenden Eisenplatten fungieren auf der einen Seite als Anode, auf der andern als Kathode; ein solcher Apparat mit etwa 40 Elektroden kann direkt an die städtische Stromleitung von etwa 100 Volt. Spannung angeschlossen werden und verbraucht bei einer Fläche der Elektroden von 7×10 cm etwa 5—7 Amp. Stromstärke.

Für einen 50pferdigen Motor und eine damit getriebene Dynamomaschine von 110 Volt. und 300 Amp. rechnet Latschinow folgendes aus. Verwendet werden 40 Wannen, deren Höhe 1,4 m beträgt, und welche in 2 Reihen aufgestellt einen Raum von 5 m Länge und 1,5 m Breite einnehmen.

Zur Füllung der Batterie braucht man 2400 l Lösung, welche 240 kg Aetznatron enthält. Zur Trocknung des Gases und Neutralisation mitgerissenen Natrons braucht man für etwa 100 cbm Sauerstoff und 200 cbm Wasserstoff praktisch etwa 2 kg Schwefelsäure.

Die 50 pferdige Dynamomaschine von 300 Amp. und 110 Volt. liefert 2,75 cbm Sauerstoff und 5,5 cbm Wasserstoff pro Stunde, also 100 cbm Sauerstoff und 200 cbm Wasserstoff in 36 Stunden, wobei 150 l Wasser zerlegt werden, die von Zeit zu Zeit nachgegossen werden müssen.

Dafür berechnen sich folgende Betriebskosten:

1. 50 HP à 4 Kopeken in 36 Std.	72,00	Rubel
2. Verbrauchtes Aetznatron . .	0,10	"
3. Schwefelsäure in den Trockenkammern	0,10	"
4. 200 l Wasser und Gips für die Trockenkammer	0,20	"
5. Montage der ganzen Einrichtung, 3—4 Arbeitstage (36 Std.)	2,00	"
6. Beaufsichtigung der Elektrolyse während der ganzen Zeit	5,00	"
Summa	79,40	Rubel

Daraus folgt, dass 1 cbm Sauerstoff und 2 cbm Wasserstoff auf etwa 80 Kop. zu stehen kommen, allerdings die Amortisation und Verzinsung des Anlagekapitals nicht mitgerechnet.

Zur Geschichte des Kupferoxyd-Alkali-Elementes.
(E. A. 1894. 706 u. 778).

Durch die Zeitungen geht die Mitteilung von dem Ankauf des Konstruktionspatentes No 68915 betreffs des Kupferoxyd-Alkali-Zink-Elementes von Waddel, Entz & Phillips durch die Akkumulatorenfabrik Aktiengesellschaft in Hagen in Westf. Der E. A. nimmt daraus Veranlassung, auf die Geschichte dieses Elementes etwas näher einzugehen.

Im Jahre 1884 erhielt F. P. E. de Lalande in Paris ein deutsches Patent No 22702 (inzwischen erloschen) auf die Konstruktion eines Elementes, bestehend aus einer positiven Elektrode von Eisen, Kupfer, Kohle etc. umgeben von Kupferoxyd und einer negativen amalgamierten Zinkelektrode mit Kalilauge als Flüssigkeit. Nach Lalande's Ansicht sollte das Element regenerierbar sein, also einen Akkumulator vorstellen.

Das Kupferoxyd, welches in irgend welcher Weise mit der positiven Elektrode in Berührung gehalten wurde, ist ein schlechter Leiter der Elektrizität; Kalilauge oder Natronlauge aber sind gute Leiter. Diese Flüssigkeiten ziehen aber begierig Kohlensäure an und werden dadurch unwirksam. Die Gefässe müssen daher hermetisch verschlossen sein. Um den Angriff der Alkalilauge auf das Zink hintanzuhalten, wird dasselbe amalgamiert.

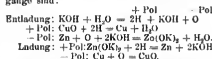
Die von der Firma Mix & Genest in Berlin hergestellten, dann aber wieder aufgegebenen Elemente hatten folgende Form. Der Boden eines gusseisernen mit Kalilauge gefüllten Gefässes in bauchiger Topfform wurde mit Kupferoxyd bedeckt und das Gefäss durch einen aus nichtleitendem Material hergestellten Deckel luftdicht verschlossen. An dem Deckel hing in der Kalilauge eine horizontale amalgamierte Zinkspirale, welche die negative Elektrode bildete. Das gusseiserne Gefäss stellte die positive Elektrode dar.

Ein solches Lalande-Element, das mit 30—40prozentiger Kalilauge gefüllt war, hatte nach Messungen von Dr. Nehel eine elektromotorische Kraft von 0,897 Volt, welche nach einiger Zeit auf 0,806 Volt sank. Mit einer neuen Lösung betrug die Spannung 1,1 Volt, der innere Widerstand 0,0075 Ohm.

Ein anderes von dem Laboratorium der Schule für Physik und Chemie in Paris geprüftes Element ergab kurz nach dem Ansetzen eine Spannung von 0,98 Volt die nach acht Tagen, ohne dass Strom entnommen wurde, auf 0,88 Volt gesunken war und nach längerem kurzen Schluss nurmehr 0,65 Volt betrug. Sechstägige Versuche ergaben eine mittlere elektromotorische Kraft von 0,8 Volt, es wurden dabei 72 Amp.-Std. erzeugt und 88 g Zink, 260 g Kali und 110 g Kupferoxyd verbraucht. Demnach verbrauchte eine Pferdekraftstunde 1,122 kg Zink. (?)

Das Element kann regeneriert werden entweder durch Oxydation des reduzierten Kupfers an der Luft oder indem man es durch eine andere Stromquelle lädt.

Die bei der Entladung und Ladung des Elements sich abspielenden chemischen Vorgänge sind:



+ Pol — Pol

Entladung: $KOH + H_2O = 2H + KOH + O$

+ Pol: $CuO + 2H = Cu + H_2O$

— Pol: $Zn + O + 2KOH = Zn(OK)_2 + H_2O$.

Ladung: + Pol: $Zn(OK)_2 + 2H = Zn + 2KOH$

— Pol: $Cu + O = CuO$.

Ist das Cu bei der Ladung schwarz geworden, so entsteht freies Sauerstoffgas, die Ladung ist beendet.

Lalande scheint es nicht gelungen zu sein, durch die Ladung einen festhaftenden Zinkniederschlag zu erzielen. Das Zink wurde vielmehr immer schwammförmig abgeschieden, haftete daher nicht gut und fiel zu Boden.

Auch andere Konstruktionen hatten kein grosses Glück mit der Herstellung eines derartigen als Akkumulator zu verwendenden Elementes. Bei der Ladung wurde aus der Zinkoxydkalilösung zwar Zink auf den negativen Stahldrahtgazeelektroden abgeschieden, aber die Oxydation des Kupfers, welches aus dem zu einer Platte gepressten Kupferoxyd herrührte, gelang nicht gut. Bei der Entladung lieferte ein Element 0,78 Volt Spannung, während die Ladung 1,02 Volt erforderte.

Eine grössere Batterie, die auf dem unterseeischen Boot „Gymnote" untergebracht wurde, hatte bei der Entladung eine Klemmenspannung von 0,87 Volt pro Zelle. Nach vierstündigem Betrieb aber traten Kurzschlüsse und sonstige Fehler auf. Ihr Wirkungsgrad betrug 86,5 % in Amp Std. und 65 % in Watt Std.

Auf 33 kg Gesammtgewicht entfiel 1 Pferdekraftstunde, während die Akkumulatoren der Electrical Power Storage Co. älterer Konstruktion ein Gewicht von 60 kg zur Abgabe einer Pferdekraftstunde erforderten.

Auch Edison machte sich an die Verbesserung des Lalande-Elements. Die positive Kupferoxydplatte stellt er aus gepresstem Kupferoxyd her, das zur Zuleitung des Stromes mit einem Kupferrahmen umgeben war. Diese Platte befindet sich zwischen zwei amalgamierten nach unten konisch zulaufenden Zinkplatten in einem mit Kalilösung gefüllten Glasgefäss, das mit einem Deckel verschlossen wird. Ein Element mit einer Kapacität von 300 Amp.-Std. (28 cm hoch und 13 cm Durchmesser) hatte einen inneren Widerstand von 0,05 Ohm, seine Spannung betrug am Anfang 0,9 Volt, fiel dann auf 0,75 Volt und blieb dann lange konstant. Eine Regenerierung durch Ladung scheint auch Edison nicht gelungen zu sein.

Auch Dr. Boettcher bemühte sich um die Verbesserung dieses Elements. Seine positive Elektrode gewinnt er in der gewünschten Porosität dadurch, dass er das zu Platten

gepresste Kupferoxyd durch kohlenstoffhaltige Substanzen reduziert und erst dann wieder oxydiert.

Neuerdings bringen Umbreit & Matthes in Leipzig Kupferoxyd-Zinkelemente mit kaustischer Natronlösung in den Handel unter dem Namen „Cuprouelement."

Der Zink- und Natronverbrauch sollen sehr gering sein, die Oxydation der entladenen Kupferoxydplatten soll an einem warmen Ort in 15—20 Stunden erfolgen. *S.*—

Zelle Cudell (1894). (Lum. él. 1894. Bd. 52. 434.)

Die positive Elektrode a (s. Fig. 1) aus Braunsteinkohlenmischung hat die Form eines

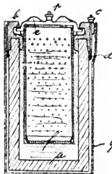


Fig. 6.

Gefässes und befindet sich im Elementenglase g. Auf dieser ist eine Glashaube b befestigt, in welcher ein mit Vorsprüngen versehener metallischer Deckel, der den perforierten Zinkcylinder f trägt, eingeschraubt werden kann. Die Stromabnahme c ist mittels eines metallenen Ringes d an den Braunsteincylinder a angepresst, von p wird der negative Strom abgenommen. *M. Kr.*

Accumulator Erving. (Lum. él. 1894. Bd. 52. 435.)

Die Kathode C (s. Fig. 7 a b c) besteht aus einem ununterbrochenen Kupfergewebe, welches um poröse Gefässe B herum Taschen bildet, zwischen deren Wänden perforierte Zinkbleche c eingefügt sind. Das Ganze wird durch einen Rahmen aus Schraubenbolzen d d¹ zusammengehalten. Die Anoden werden durch Drähte E aus einer Legierung von Blei mit 20 pCt. Silber gebildet, welche in Schlangenwindungen gebogen sind, wie es Fig. 2 c angiebt, und in die Masse des Bleisuperoxyds und Aluminiumsulfats getaucht sind, welche die Gefässe B erfüllt. Das Ganze taucht in das Gefäss A, das eine Lösung von schwefelsaurem Ammon und saurem Quecksilbersulfat enthält. Während der Ladung wird das Bleisuperoxyd etc. der Anode oxydiert, auf der Kathode schlägt sich Zinkamalgam nieder, zu welchem das perforierte Zinkblech das nötige Zink liefert. Bei der Entladung löst sich Zink auf und der an der Anode freiwerdende Wasserstoff reduziert das Bleisuperoxyd. Durch diese Anord-

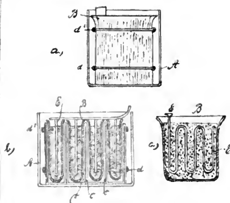


Fig. 7 a b c.

nung der Kathode soll verhindert werden, dass sich das Zink mit Verästelungen bedeckt, welche schädlich wirken. *M. Kr.*

Elektrolytische Darstellung von Natrium und Kalium. (Engineering and Mining Journ. 1894. Bd. 57. 580.)

Beim Castner Prozess wird zur Darstellung von metallischem Natrium und Kalium bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzene kaustische Soda oder Aetzkali durch den elektrischen Strom zersetzt. Wird die Temperatur des Bades zu hoch gehalten, so nimmt die Absorptionsfähigkeit des Bades für das Metall und den Sauerstoff zu, und es tritt praktisch eine Zersetzung nicht ein. Infolgedessen darf die Masse nur auf eine die Schmelztemperatur um etwa 20° übersteigende Temperatur gebracht werden, zu gleicher Zeit ist es notwendig, geeignete Mittel anzuwenden, um das Metall rasch vom geschmolzenen Bad zu trennen.

Der Apparat (s. Fig. 8) besteht aus einem

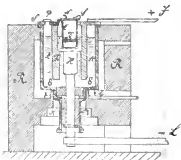


Fig. 8.

eisernen Topf oder Schmelztiegel A, der sich in einem Mauerwerk R befindet. In diesem

wird die kaustische Soda durch die Hitze eines Gasbrenners G geschmolzen. Der Schmelztiegel ist mit einer oder mehreren Oeffnungen B versehen, welche dazu dienen, die negative Elektrode H aus Metall aufzunehmen, während der Raum K mit fester kaustischer Soda gefüllt ist, um H in seiner Stellung festzuhalten. Ein röhrenförmiges Reservoir aus Eisen C, welches einen Deckel N besitzt, ist über der negativen Elektrode aufgehängt. Diese Metallröhre, welche H umgiebt bleibt in der Stellung zwischen der negativen Elektrode H und der positiven F.

Die Oeffnung P ist zum Entweichen von Gas und zur Einführung eines Thermometers bestimmt, während S ein Isolator aus geeignetem Material ist. Der Strom wird zugeführt durch J und L. Die Dimensionen der Elektroden und ihr Abstand müssen der Stromstärke angepasst sein. Wenn die Elektroden grösser sind, als es strikt nothwendig ist, so werden die Elemente vom geschmolzenen Bad absorbiert und vereinigen sich wieder. Andrerseits, wenn die Elektroden zu klein sind, vergrössert sich der Widerstand, das Bad wird zu stark erhitzt, was ebenso schädlich ist

Wenn Zersetzung erfolgt, so steigt das freie Metall in die Höhe und schwimmt auf der Oberfläche des kaustischen Bades C, von welchem es herausgenommen wird mit Hilfe eines einem Schaumlöffel ähnlichen Apparates der so fein durchbohrt ist, dass er die kaustische Soda durchlässt, während das Metall im Löffel zurückbleibt. Die kaustische Soda wird von Zeit zu Zeit nachgefüllt, so dass die Operation zu einer kontinuierlichen und ununterbrochenen wird. β.

De Laval's Methode des elektrischen Schmelzens. (Engineering and Mining Journal. 1894. Bd. 57. 509.)

Die beifolgenden Illustrationen zeigen eine Methode des elektrischen Schmelzens, welche Herrn Dr. C. P. G. de Laval in England patentiert wurde und demnächst in Schweden, wo der Erfinder wohnt, praktisch geprüft werden soll. In seiner Erklärung sagt Dr. Laval, dass bei der neuen Methode der Schmelzung oder Erhitzung von Eisen oder anderen Materialien durch Elektrizität die zur Schmelzung nötige Hitze dadurch hervorgebracht wird, dass man einen elektrischen Strom durch eine Schicht von geschmolzenem Material von geringer Leitfähigkeit — einen Elektrolyten — sendet, der dadurch so stark erhitzt wird, dass das Metall, welches z. B. im Falle das Eisen von oben zugeführt wird und infolge seines höhern spez. Gewichts durch das Bad hindurchsinkt, während dieses Durchganges die zum Schmelzen nötige Wärme erhält.

Die zwei Polstücke sind in dem Ofen zu beiden Seiten einer transversalen Brücke eingeführt, die aus feuerbeständigem Material besteht, und zwar unter dem Elektrolyten, so dass der Strom über oder zwischen der Brücke und den Elektrolyten hindurch von einem Pol zum andern übergehen muss. Da diese Polstücke unter dem geschmolzenen Bad von geringer Leitfähigkeit liegen, werden sie während des Prozesses oberflächlich geschmolzen, so dass sie in geschmolzenes Metall übergehen.

Soll der Prozess kontinuierlich gestaltet werden, so wird das Metall fortgesetzt zugeführt und das geschmolzene Metall ebensowohl wie das darüber befindliche Bad des schlecht leitenden Elektrolyten werden automatisch auf konstantem oder praktisch konstantem Niveau erhalten.

Das Schmelzen wird in der Weise durchgeführt, dass der geschmolzene Elektrolyt in den Ofen eingebracht und weiter durch einen hindurch geschickten Strom erhitzt wird.

Es ist empfehlenswert, zu diesem Zwecke Wechselströme zu verwenden, um eine Zersetzung des Elektrolyten auszuschliessen. Ist die Temperatur genügend hoch, so wird das Metall entweder als solches oder als Verbindung die später im Ofen reduziert werden kann eingebracht. Besitzt das Metall oder die Metallverbindung ein grösseres spez. Gewicht

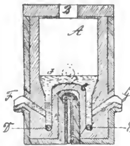


Fig. 9.

als das Bad, so wird es oben eingebracht, es sinkt durch den Elektrolyten hindurch, schmilzt und sammelt sich am Boden des Ofens, von wo es in geeigneter Weise entleert werden kann. Ist dagegen das Metall spez. leichter, so wird es unten zugeführt, es steigt dann im Elektrolyten in die Höhe, kommt im geschmolzenen Zustand oben an und wird fortgenommen. Die Brücke ist im ersten Fall unten angebracht, im andern Fall oben, um die Trennung der Pole aufrecht zu halten.

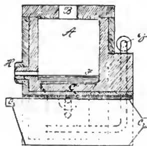


Fig. 10.

Die beifolgenden Fig. 9—11 zeigen zwei vertikale und einen horizontalen Schnitt

A ist der Ofen selbst, B das Einfüllloch. Unten befindet sich die Brücke C aus feuerbeständigem Material quer durch den Ofen, zu beiden Seiten derselben sind die Polenden D und E. Diese bestehen, im Fall, dass Eisen geschmolzen werden soll, aus Eisenbarren.

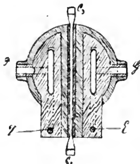


Fig. 11.

F und G sind zwei Abflussöffnungen für das Metall in Form von Ueberläufen, so dass das Metall ausfliesst, wenn es eine gewisse Höhe erreicht hat. H ist ein Loch in der Mauer, um den Elektrolyten auf konstanter Höhe zu halten.

Als Elektrolyt kann im vorliegenden Fall Magneteisenstein benutzt werden. Beim Schmelzen von Zink- und Bleierzen wird Schwefelkies als Elektrolyt verwendet.

Die Brücke C ist hohl und enthält eine plattgedrückte Büchse C_1, durch welche kaltes Wasser u. dgl. geschickt wird, um eine Abkühlung derselben zu erzielen. Der Zufluss des Kühlmittels findet bei C_2, der Abfluss bei C_3 statt.

Diese Methode kann auch verwendet werden, um Metalle zu überhitzen oder andere Materialien zu schmelzen und zu erhitzen.

β.

Gallertartige Füllung für Akkumulatorenbatterieen. (El. Anz. 1894. 1021.)

Nach P. Schoop wird diese Füllung folgendermassen hergestellt. Man verwendet hierzu Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,22, Wasserglas vom spez. Gew. 1,20 und Asbestfasern. Die verdünnte Schwefelsäure bereitet man sich durch Mischen von 1 Teil Schwefelsäure mit 3 Teilen Wasser (dest.). Die Säure muss rein sein, zum mindesten frei von Metallen, wie Platin, Arsen, Antimon etc. Das Wasserglas enthält fast immer Chlor und muss von diesem befreit werden. Dies geschieht durch Elektrolyse, indem man das Wasserglas mit dem gleichen Volumen Wasser in einem eisernen Gefässe mischt, darein ein poröses Thongefäss stellt, welches mit einer Mischung von gleichen Volumteilen dieser Wasserglaslösung und kaustischer Sodalösung von 1,25 spez. Gew. gefüllt ist, und vermittels einer eingesenkten Eisenplatte als Anode, während das eiserne Gefäss die Kathode bildet, den Strom durchleitet. Die Flüssigkeiten müssen in beiden Gefässen auf gleichem Niveau sein. Beim Einwirken des Stromes wird das Chlor an das Eisen der Anode gebunden und das gebildete Eisenchlorür durch die alkalische Lösung zersetzt, so dass nach einiger Zeit die aussen befindliche Wasserglaslösung chlorfrei ist. Die Asbestfasern werden erhalten, indem man Tafeln dieses Stoffes zwei Stunden lang in verdünnter Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,10 kocht. Die Tafeln zerfallen in einen Teig, welchen man auf ein Filter bringt und mit destilliertem Wasser auswäscht. Es ist notwendig, diese Vorschriften genau zu befolgen, um brauchbare Stoffe zu erhalten.

Zur Darstellung der Gallerte giesst man 18 l der verdünnten Säure vom spez. Gew. 1,22 in ein Gefäss von Glas oder Ebonit, fügt 450 g nach feuchter Asbestfaser hinzu, welche aber nicht mehr als $^1/_3$ ihres Gewichts Wasser enthalten darf. Man rührt solange, bis die Masse möglichst homogen ist und setzt dann schnell, ebenfalls unter Umrühren, 4½ l der Wasserglaslösung von 1,20 spez. Gew. zu. Die Mischung, welche klar sein muss und keine festen Flocken enthalten darf, wird jetzt so lange gerührt, bis sie ein öliges Aussehen hat. Wenn dies erreicht ist, werden die Elemente, deren Platten vorher mit Säure getränkt sind, gefüllt und während 24 Stunden ruhig stehen gelassen. Die Flüssigkeit verdickt sich mehr und mehr und bildet am Ende dieser Zeit eine feste Gallerte. Wenn man alle Vorsichtsmassregeln beobachtet, hat man keine Zersetzung der Masse durch die Gasentwicklung beim Laden zu befürchten, da die Gase zwischen den Platten und der Gallerte entweichen. Letztere behält ihre Eigenschaften lange, nur muss sie immer mit einer leichten Schichte verdünnter Säure bedeckt sein, um sie vor dem Austrocknen und Rissigwerden zu bewahren. Der Widerstand der Masse ist beinahe doppelt so gross wie der der Säure vom spez. Gew. 1,20.

Die mit dieser gelatinösen Masse hergestellten Batterieen eignen sich hauptsächlich für Installationen, bei welchen keine sorgfältige Ueberwachung stattfinden kann. Kurzschlüsse unter den Platten sind vollkommen ausgeschlossen, es kann sogar ein Glasgefäss springen, ohne dass eine Stromunterbrechung stattfindet. Die Kapazität bleibt bis zur 400. Ladung konstant und nimmt dann langsam ab, bis sie bei der 800. auf die Hälfte gesunken ist.

Patent-Besprechungen.

Electrolytisches Niederschlagen von Metall. H. Thofehrn. D. R.-P. 73563. (Zts. angew. Chem. 1894. 329.)

Zur Erzielung eines ebenen Niederschlages von Kupfer oder einem andern Metall auf einen Zylinder oder sonstigen Rotationskörper innerhalb eines elektrolytischen Bades, oder zur Erzielung eines solchen Niederschlages auf einen in ein elektrolytisches Bad eingelegten Gegenstand verwendet Thofern einen elektrolytischen Flüssigkeitsstrom unter Druck. Die elektrolytische Flüssigkeit wird nach dem untern Teil des Bottichs abgezogen, hierauf

zu ihrer Reinigung und um sie auf die ursprüngliche Dichte zu bringen, in ein Reinigungsgefäss geleitet, worauf sie von neuem verwendet wird. Die Anoden werden gerade oder geneigt stehend auf einem Leiter angeordnet, welcher durch Guttapercha vom Bad geschützt ist. Rotationskörper werden durch Drehung um eine Achse erzeugt, ebene Gegenstände werden auf Querbalken gelegt.

Die beifolgenden Figuren 12—15 lassen die Anordnung erkennen. 1. für Rotationskörper.

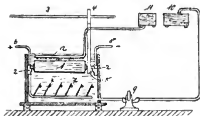


Fig. 12

Diese sind zwischen Zapfen 2 gelagert und werden durch Riemenübertragung von der Welle 3 aus in rotirender Bewegung gehalten.

Der Strom wird bei 6 zugeleitet und tritt von den Anoden 7 aus ins Bad. Er gelangt

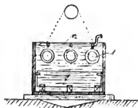


Fig. 13.

durch die Flüssigkeit zu den Kathoden 1, auf denen er Metall niederschlägt, und kehrt bei 8 wieder zur Maschine zurück.

Die elektrolytische Flüssigkeit wird durch die Pumpe 9 in beständigem Kreislauf erhalten und nach 10 übergeführt, wo sie von schädlichen Beimengungen befreit wird.

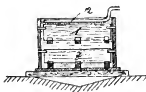


Fig. 14.

Von hier aus kommt sie nach 11, wo sie filtriert wird und von wo sie zu den Kathoden gelangt mit einem der Höhe des Niveaus in 11 über dem des elektrolytischen Bades entsprechenden Druck. Das Bestreichen der Kathode mit der Flüssigkeit erfolgt durch geeignete Spritzröhren 12, die eventuell in horizontaler Richtung hin- und herbewegt werden können, damit alle Teile gleichmässig dem glättenden Benetzen ausgesetzt werden. Auch ein Längsspalt kann an Stelle der Löcher angebracht werden.

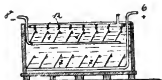


Fig. 15.

2. für ebene Flächen. Die Kathoden 1 (siehe Fig. 14 u. 15) stehen schräg auf Holzbalken, darunter sind in gewöhnlicher Anordnung die Anoden 7. Die Flüssigkeit wird auch hier konstant bewegt, die Bespritzung erfolgt in gleicher Weise wie oben. Für geringen Druck kann man auch einen einfachen Ueberlauf anwenden.

Anode aus basischen Zinksalzen. A. Höflich. D. R.-P. 75556. (Zts. angew. Chem. 1894. 352.)

Zinkoxyd wird mit einer Lösung von Zinkchlorid oder Zinksulfat zu einem Brei angerührt. Derselbe erstarrt nach einiger Zeit unter Bildung von basischem Zinkchlorid resp. -sulfat zu einer harten, porösen, in Zinkchlorid oder Zinksulfatlösung beständigen Masse. Diese poröse Masse, welche sich bei der Elektrolyse mit dem Elektrolyten vollsaugt, wird in eine beliebige äussere Form gebracht, mit einer geeigneten Stromzuleitung versehen und dient bei der Elektrolyse von Zinksalzen als Anode. — Die Absicht, eine derartige Masse als Anode zu verwenden, wird wohl an der nicht vorhandenen Leitfähigkeit derselben scheitern gehen. Es hat die ganze Vorrichtung wohl den einzigen Zweck, die bei der Elektrolyse von Zinksalzen schädliche Säurebildung durch Neutralisation hintanzuhalten, wozu die Masse ihrer grossen Porosität und bequemen Form halber allerdings ganz gut sich eignen mag.

Reinigung von Zuckersäften. P. H. van der Weyde und O. Lugo. Oest. Pat. vom 24. März 1894. (Zts. angew. Chem. 1894. 352.)

Die auf 95° erhitzte Zuckerlösung wird in einen flachen Behälter gebracht, der mit Aluminiumelektroden oder mit Anoden aus Aluminium und Kathoden aus Kohle oder einem andern, keine Nebenwirkung ausübenden Stoff ausgerüstet ist. Die Elektroden sind in Verbindung mit einer Elektrizitätsquelle. Die elektromotorische Kraft des Stromes beträgt 4–5 Volt. Die Strommenge richtet sich nach der Grösse der eingetauchten Elektrodenoberfläche. Beim Durchgange des elektrischen Stromes werden die Aluminiumanoden durch den Sauerstoff angegriffen, das gebildete Thon-

erdehydrat soll innerhalb 5—10 Minuten alle Unreinigkeiten ausscheiden.

Elektrolytischer Apparat. Emile Andreoli, London. D. R. P. 75 033. (Chem. Ztg. 1894, 1045.)

An beiden Enden der Wanne A (s. Fig. 16) sind durch senkrechte Querwände B zwei Kammern gebildet, welche je durch eine wagrechte Zwischenwand E in zwei übereinander-

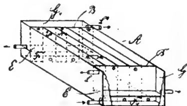


Fig. 15.

liegende Räume und zwar in einen grösseren oben G und G_1 und einen kleinen unteren Raum F und F_1 geteilt sind. Die abwechselnd neben einander liegenden positiven und negativen Zellen P und N stehen mit den verschiedenen dadurch geschaffenen Räumen G und G_1, F_1 und F in der Weise in Verbindung, dass alle positiven Zellen unten von F_1 ihren Zufluss haben, während der Abfluss nach G_1 mündet und die negativen Zellen von F resp. nach G ihren Zu- resp. Abfluss haben. Die oberen Querräume G und G_1 sind ausserdem mit Abzugsrohren L und L^1 für die entwickelten Gase versehen.

Elektrode mit vergrösserter Oberfläche für galvanische Elemente. G. Th. Barnett, London. D. R.-P. No. 75 221. (Chem. Ztg. 1894, 1045.)

Die Oberfläche dieser Elektrode wird aus feinen Kohlenfäden gebildet, die von einem leitenden Grundkörper abstehen und gegen Stösse, die sie verletzen könnten, durch Schutzleisten, Flantschen, Ringe etc. gesichert werden, welche auf dem leitenden Grundkörper angeordnet und nötigen Falls an der Vorderfläche mit Isoliermasse bekleidet sind.

Beispielsweise kann die Oberfläche aus verkohltem Sammetstoff gebildet werden, der auf einem Kohlenstab befestigt ist. Auf den Kohlenfäden kann unter Umständen ein Platinüberzug angebracht werden, indem man das Sammetgewebe vorher mit einer Platinchloridlösung tränkt und dann erst die Verkohlung vornimmt.

Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von fein verteiltem Blei zur Verwendung als Füllmasse für Sammlerelektroden. Berliner Akkumulatorenwerke vorm. E. Correns & Co., Aktiengesellschaft in Charlottenburg. D. R.-P. 71 431.

Es werden feinpulverige Oxydverbindungen des Bleies, die bei der Reduktion neben metallischem Blei keine Säure geben, mit verdünnter Schwefelsäure oder mit schwefelsauren Salzen und einem geeigneten Bindemittel (Gelatine, Leim etc.) angemengt, auf waffelartige Platten gestrichen und in einem elektrolytischen Bade der reduzierenden Einwirkung des Stromes so lange ausgesetzt, bis alle Bleiverbindungen in metallisches Blei übergegangen sind. Alsdann wird die reduzierte Masse gemahlen und in feuchtem Zustand in die als Träger der wirksamen Masse dienenden Gitter eingestrichen. Zur Ausführung des Verfahrens dient eine Vorrichtung, die aus einem flachen Kasten von beträchtlicher Länge besteht, welcher das elektrolytische Bad vorstellt. Durch denselben wird ein als Platte ausgebildetes fortlaufendes Band auf Rollen hindurchgeführt. Die Masse wird an der Eintrittsstelle auf das Band aufgebracht und durch eine Rolle festgedrückt, während sie an der Austrittsstelle frei von der Platte herabfällt.

Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von fein verteiltem Blei in Verbindung mit anderen in Schwefelsäure löslichen Metallen. Dieselben. D. R. P. 71 679.

Die vorliegende Erfindung betrifft das gleichzeitig mit der Reduktion des nach D. R.-P. 71 431 (s. v.) hergestellten fein verteilten Bleis erfolgende elektrolytische Niederschlagen von in Schwefelsäure bei Stromeinwirkung löslichen Metallen, welche vor der Aufspeicherung der Elektrizität durch Verwendung als positive Elektrode bei der Formation wieder aufgelöst und ausgeschieden werden. Dadurch wird das später als wirksame Masse dienende fein verteilte Blei sehr porös und für die Aufspeicherung des Stromes besonders befähigt.

Man setzt zu diesem Zweck der als Reduktionsbad dienenden elektrolytischen Flüssigkeit solche Metallsalze zu, welche sich darin lösen und während der Reduktion der Bleioxyde sich auf den erzeugte feinverteilte metallische Blei elektrolytisch niederschlagen. Hierzu eignen sich Eisen, Kupfer, Zink, Zinn u. dgl.

Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von amalgamiertem, fein verteiltem Blei zur Verwendung als Füllmasse für Sammler-Elektroden. Dieselben. D. R.-P. 74 905.

Bei dem durch Patent No. 71 431 geschützten Verfahren wird zu der als Reduktionsbad dienenden Flüssigkeit Quecksilbersalz zu dem Zweck zugesetzt, um den sich bildenden Bleischwamm bis in die kleinsten Teilchen hinein zu amalgamieren und so die Oxydbildung auszuschliessen.

Elektrolytisches Diaphragma. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. D. R.-P. 73 688.

Das elektrolytische Diaphragma besteht aus einer osmotischen Platte (Asbestplatte etc.), welche auf einer oder auf beiden Seiten mit jalousieartigen schräg nach oben angeordneten Streifen aus dichtem, nicht osmotischem Material in der Weise versehen ist, dass der tiefste Punkt eines Jalousiestreifens nicht höher liegt als der höchste Punkt des nächsten darunter liegenden Streifens. Die bei der Elektrolyse sich bildenden Gase werden durch die Jalousien gezwungen, aufwärts zu steigen,

wodurch die osmotische Platte gegen die Gase geschützt ist und bei verhältnissmässig geringer Stärke dennoch eine genügende Trennung der Zersetzungsprodukte ermöglicht wird.

Verfahren zur Verminderung der bei gewissen elektrolytischen Prozessen erforderlichen Energie. C. Kellner in Hallein. D. R.-P. 73224.

Die vorliegende Erfindung bezweckt die rationelle Ausnutzung der bei gewissen elektrolytischen Verfahren sekundär auftretenden chemischen Energie für die Elektrolyse selbst, so dass die sonst zur Durchführung derselben nötige elektrische Energie wesentlich geringer wird, also mit einer bestimmten Arbeitsgrösse eine erhöhte Leistung erzielt wird. Dies wird z. B. bei der Elektrolyse von Salzlösungen dadurch erreicht, dass man eine Kathode von Quecksilber anwendet, welche zugleicherzeit als Anode in einer besondern an die Zersetzungszelle angrenzenden Kammer (Bildungszelle) dient, in welcher das Quecksilber behufs Abgabe des aufgenommenen Kathions (also hier Natrium) mit Wasser oder einer andern Flüssigkeit in Berührung kommt. Dazu ist noch eine dritte Elektrode notwendig, welche in der Bildungszelle die Stelle der Kathode einnimmt, während das Quecksilber in derselben Anode und in der Zersetzungszelle zugleich Kathode vorstellt. Die durch den Uebergang des Kathions in die Löseflüssigkeit frei werdende Wärme setzt sich in Elektrizität um und wird für den elektrolytischen Hauptprozess selbst nutzbar gemacht.

Elektrolytischer Zersetzungsapparat. Th. Craney in South Bay, City. D. R.-P. 71674.

Die Kohlenanode des elektrolytischen Zersetzungsapparates soll in der Weise gegen die zerstörende Einwirkung der daran auftretenden Jonen (z. B. Chlor, Sauerstoff) geschützt werden, dass man nur einzelne Teile der Hauptmasse der Anode der direkten Berührung mit dem Elektrolyten preisgiebt. Dies wird dadurch erreicht, dass man die Kohle z. B. in einen beiderseits offenen nicht porösen und nicht leitenden Cylinder einpresst und diesen mit seinem untern Ende in ein mit Kohlenpulver gefülltes weiteres Gefäss bringt, so dass nur die Oberfläche der Kohlenfüllung des letzteren mit dem Elektrolyten in Berührung kommt. Eine schützende Zelle für den Kohlenkörper kann auch erhalten werden durch Ineinandersetzen von mehreren kegelförmigen Hohlkörpern, die durch Rippen oder Vorsprünge in geeigneter Entfernung gehalten werden, sodass nur die zwischen den einzelnen kegelförmigen Teilen liegenden Anodenflächen an der Elektrolyse teilnehmen. Auch kann man das Kohlenpulver in einen dickwandigen Cylinder einpressen, in dessen Wandung schräge Oeffnungen angebracht sind.

Anode zur Elektrolyse von Salzlösungen. W. Spilker in Berlin. D. R.-P. 73221.

Die Erfindung bezweckt die Beseitigung des Uebelstandes, dass bei der Elektrolyse von Lösungen unter Anwendung von Kohlenelektroden nach längerem Betriebe stets eine Gaspolarisation auftritt, welche bewirkt, dass selbst die härtesten Retortengraphitanoden nach gar nicht langer Zeit zerstört werden. Dies soll erreicht werden durch eine aus Kohle und Blei bestehende Anode, welche in Form nahe aneinandergerückter Stäbe, die ausserhalb oder innerhalb des Elektrolyten mit einander verbunden sind, so dass beide an der Elektrolyse teilnehmen, zur Anwendung gelangen. Die Blei-Kohlen-Anode erleidet z. B. während der Elektrolyse von Kochsalz folgende Veränderungen: Das Blei bedeckt sich im Anfang mit einem weissen Belag von Bleichlorid, der allmählich in einen lockeren braunen Ueberzug von Bleisuperoxyd übergeht, ebenso bedeckt sich die Kohle mit einem fest anhaftenden Belage von Bleisuperoxyd. In dem Masse wie diese Bildung des Bleisuperoxyds fortschreitet, nimmt die Gaspolarisation ab und wird auf Kosten des ganz allmählich zerstörten Bleies aufgehoben.

Verfahren zum Löten von Aluminium. Eugen Werner, Hamburg-Emsbüttel. D. R.-P. 75659.

Das Verfahren besteht darin, dass als Flussmittel ein Cyanmetall verwendet wird z. B. zum Löten mit Zinn Cyanzinn, zum Löten mit Silber Cyansilber etc. Lot und Flussmittel werden als feine Pulver zusammengemischt und der Lötstelle durch eine geeignete Röhrenvorrichtung zugeführt.

Patent-Uebersicht.

Deutsche Patente.

Anmeldungen.

Kl. 12. F. 6783. Verfahren zur Darstellung von Amidophenolderivaten durch elektrolytische Reduktion von aromatischen Nitroaminen; Zusatz zum Patente No. 75260. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — Vom 4. Mai 1893.

Kl. 40. G. 8946. Verfahren und Vorrichtung zum Erhitzen von Tiegeln mittelst eines elektrischen Lichtbogens. Adam Charles Girard und Ernest Auguste Georges Street in Paris — Vom 12. Mai 1894.

Kl. 40. V. 2191. Trennung von Nickel und Kobalt durch Elektrolyse. Dr. Georg Vortmann in Paris — Vom 9. Mai 1894.

Kl. 75. P. 6665. Diaphragmenkasten für elektrolytische Zwecke. Firma Carl Pieper in Berlin NW. — Vom 19. Januar 1894.

Erteilungen.

Kl. 48. No. 76975. Verfahren zur Erzielung verschieden starker galvanischer Metallniederschläge. Direktion der Württb. Metallwarenfabrik C. Haegle in Geislingen-St. — Vom 30. Juli 1893 ab.

Kl. 75. No. 77064. Elektrolyse von Salzlösungen unter Benutzung von Quecksilberelektroden. H. Y. Castner in London. — Vom 7. Juni 1893 ab.

Uebertragnngen.

Kl. 21. No. 73719. Depolarisationsmasse für galvanische Elemente. — Vom 4. August 1892 ab. Uebertragen auf die Handlung Limann & Oberläoder in Berlin NW., Karlstr. 20a.

Löschungen.

Kl 21. No. 39391. Verfahren zur Herstellung von Polplatten für galvaoische und sekundäre Batterien.
Kl. 21. No. 60840. Vorrichtnng zur Uebertragung von Reliefs auf grössere Entfernnngen mittels elektrischeo Stromes.
Kl. 40. No. 41914. Elektrischer Ofen für metallurgische Operation.
Kl. 40. No. 66185. Elektrolytische Gewinaung von Zink, Elsen, Blei Kupfer uater Zusatz von Oxalat.
Kl. 40. No. 66592. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Zink
Kl. 48. No. 65839. Herstelluag galvanischer Ueberzüge auf Alumlaium.
Kl. 48. No. 71861. Elektrolytische Horstellung gelochter Metall-Hohlcyliader.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21. No. 27747. Imprägnierte oder nicht imprägnierte Holzplatten an galvaaischen Elementen, zwecks Befestigung von Klemmen, Ableitungen und dergl. Cäsar Vogt in Berlin SW, Krausenstr. 69. — Vom 20. Juni 1894. V. 431.
Kl. 21. No. 28309. Durch eine Verschraubung mit Paraffin-Dichtungsring verschlossene Auffüllöffoung für galvanische Elemente. Otto Spiess in Berlin, Kreuzhorgstr. 13. — Vom 4. Juli 1894. S. 1232.
Kl. 48. No. 27867. Gebrauchsgegenstände, z. B. Stock- Schirmgriffe, aus Colluloid, Xynolith u. s. w. mit galvanoplastischem Metallüberzug. Henry Koenigsherger in Berlin NW., Friedrichstr. 134. — Vom 11. Juni 1894. K. 2416.

Ausländische Patente.

Amerika.

No. 521260. Elektrische Batterie. — Fred. Duboro uod Peter Mohrdieck, San Francisco, Cal Vom 15. Januar 1891.
No. 521791. Maschine zur Herstellung von Akkumulatorenträgern aus gepresstem Blei. — William W. Griscom, Haverford, Pa. Vom 24. Juli 1893.
No. 521897. Verfahren zur Herstellung von Akkumulatoren. — Charles Sorley und James K. Pumpelly, Chicago Ill, übertragen auf die Pumpelly-Sorley Storage Battery Compagny in Chicago. — Vom 24. März 1893.
No. 521970. Akkumulatorenplatte. — Charles J. Barbior, Lyons Frankreich. Vom 12. Januar 1894.

England.

No. 12973. Vorrichtung zum Giessen von Akkumulatorenplatten. — Carl Hempel in Liverpool.
No. 12993. Elektrolytische Abscheidung des Goldes aus Erzen. — Alexander Cruickshank in London.
No. 13358. Neuerungen in der Elektrolyse und den dazu benutzten Apparaten. — Isaiah Lewis Roberts, United States.
No. 13363. Platte für Sekundärbatterien. — William Alfred Baxter Buckland, London.
No. 13377. Neuerung in dem Verfahren der elektrolytischen Behandlung von gelösten oder geschmolzenen Salzen — Henrik Christian Fredrik Störmer, Norway.
No. 13499. Verfahren und Apparat zur elektrolytischen Zersetzung von Alkalisalzen. — Alf Sinding-Larson in London.
No. 13756. Elektrolytische Zelle und für diese benutztes Diaphragma — Charles Nelson Waite, London.
No 13795. Neuerung in dem Verfahren zur Herstellung von galvanischen Ueberzügen und Apparaten dafür. — Claronce Morss Barber, United Staates.
No. 13836. Neuerung an Apparaten zur Entwickelung und Sammlung von Wasserstoff und Sauerstoff durch Elekrolyse. — Charles John Yurnold, London.
No. 14306. Neues Verfahren zur Vorbereitung von Metallplatten für galvanische Ueberzüge, Herstellung der letzteren und dazu benutzte Apparate. — Davies Bros. & Co., Ld., Edward Albert Davies und Stephen Thorpe Thomas in London.
No. 14327. Neuerung in der Herstelluog von Alumioium und Aluminiumlegierungen und die elektrische Fällung derselben. — Alfred Francis Bilderhick Gomess in London.

Frankreich.

No. 230237. Verfahren zur Herstellung der Verpackung von Sekundärbatterien. Zusatz zum Patent vom 20. Mai 1893. Potschel in Paris. — Vom 24. Februar 1894.
No. 236473. Elektromagnetisches und magnetgalvanisches Element. Bortrand in Paris. — Vom 21. Februar 1894.
No 236508. Verfahren zur Elektrolyse von Flüssigkeiten. Compagnie Parisienne de Couleurs d'anilino. — Vom 22. Februar 1894.
No. 236574. Akkumulator mit gefüllten Platten und darin enthaltener aktiver Masse. Condat ainé in Paris — Vom 26. Februar 1894.

(Aufgestellt durch das Patent- und technische Bureau von C. Gronert in Berlin.)

Fischer's technologischer Verlag, Fischer & Heilmann, Berlin W. — Druck von A. Seydel & Cie., Berlin C., Neue Friedrichstr. 48

Elektrochemische Zeitschrift.

Heft 7. 1894.

Die elektrochemischen Methoden zur Vorbereitung von Bleiplatten für elektrische Sammler.

Von

Dr. P. Schoop, Höngg-Zürich.

Seit Gaston Planté seine Formierung von Blei-Akkumulatoren bekannt gegeben hat, sind zahlreiche Versuche unternommen worden, dieselbe entweder direkt zur Fabrikation von Sammlern zu verwenden oder für die praktische Anwendbarkeit umzugestalten. Bekanntlich sind die ersten Sekundärbatterieen ausschliesslich nach Plantés Anweisungen gebaut worden; das Verfahren von C. Faure verdrängte aber die ursprüngliche Methode. Es ist deshalb interessant zu sehen, dass seit einigen Jahren die alte Herstellungsweise wieder in den Vordergrund tritt.

Faure hat das eigentlich rein elektrochemische Problem, die Oberfläche von Bleikörpern durch elektrolytische Prozesse in denjenigen porösen Zustand überzuführen, welcher für die Reaktionsfähigkeit des Bleis erforderlich ist, dadurch umgangen, dass er bereits auf chemische Weise vorbereitetes Blei, Bleioxyde oder Bleisalze, zum Aufbau der Elektroden vorschlug und die nachfolgende elektrolytische Behandlung demnach nur mehr in einer Reduktion beziehungsweise Oxydation der Bleioxyde bestand. Die grosse Zeitersparnis und Oekonomie des Faure'schen Verfahrens gegenüber dem von Planté sind allgemein anerkannt worden. Wie kommt es nun, dass trotzdem so angestrengte und vielseitige Bemühungen gemacht worden sind, das Faure-Verfahren wieder durch ein rein elektro-chemisches zu ersetzen? Zweifellos hat das Monopol, welches in fast allen Ländern auf die Faure-Patente gegründet worden ist, einen kräftigen Anstoss in dieser Richtung gegeben. Dem Besitzer einer elektro-chemischen Auflockerungsmethode von Bleiplatten stand es offen, in Konkurrenz mit den Monopolhaltern zu treten und sich einen guten Teil des Absatzes zu sichern. Allein das neue Verfahren musste nicht allein zu einem, den „gepasteten“ Sammlern ebenbürtigen Produkt führen, sondern auch die Herstellungskosten durften nicht über das Niveau jener führen, sofern die Konkurrenz sich lebensfähig erweisen sollte. Sind aber diese Bedingungen erfüllt, dann bietet der elektrochemische Weg Vorteile gegenüber dem von Faure eingeschlagenen, indem die Anwendung von Pulvern oder Pasten ganz bestimmte und begrenzte Forderungen an die Form und Ausführungsweise der Bleielektroden stellt, was bei dem ersten Weg nicht zutrifft.

Auch führen theoretische Betrachtungen dazu, die elektrolytische Auflockerung der mechanischen Anwendung von Bleioxydpasten vorzuziehen. Um, auf die Gewichtseinheit bezogen, das Maximum der Leistungsfähigkeit eines Sammlers zu erhalten, ist es erforderlich, dass immer ein Teilchen „aktives Material“ (Bleischwamm resp. Peroxyd), ein Teilchen verdünnter Schwefelsäure und ein Teilchen Leiter beisammen seien. Ein Sammler-Element, dessen Bleiplatten sehr dünn, dazu gleichmässig mit einer dünnen Schicht aktiven Materials überzogen sind und sehr nahe beisammen stehen, ist offenbar im Stande, die grösste Leistung sowohl bezüglich Aufnahmefähigkeit von Elektrizität als auch Kraftabgabe zu verwirklichen. Dass aus Gründen der Haltbarkeit und mechanischen Solidität eine Grenze für die Verteilung des Materials gegeben ist, ändert nichts an dieser Ueberlegung. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die weitere Ausbildung der Blei-Akkumulatoren in der hier behandelten Richtung stattfinden werde. —

Bei den meisten dieser Verfahren ist die technische Ausführung insofern einfach, als bei der elektrolytischen Einwirkung auf die Platten die beiden Elektroden in einem gemeinsamen Bade sich befinden

ohne Scheidewände irgend welcher Art. Anstatt einzelne Platten zu behandeln, werden ebenso leicht ganze Sektionen von Platten oder sogar fertig zusammengestellte Elemente direkt der elektrolytischen Einwirkung unterworfen, gerade wie beim Planté-Prozess. Das Verbinden von Platten, die bereits einer längeren Einwirkung von Säure unterworfen waren, ist schwieriger als das Zusammenfügen frischer Platten. Auch können auf mechanischem Weg direkt ganze Sektionen gewalzt oder gepresst werden, was natürlich beim „Pasten" nicht angängig ist. Dadurch lässt sich der Herstellungspreis der Elemente sehr erniedrigen, indem die ganze Handarbeit nur noch in der Zusammenstellung und dem Einsetzen der Elemente in die Formiergefässe besteht. Die verschiedenen Flüssigkeiten werden eingefüllt und abgezogen, so dass das Element in ein und demselben Gefäss stehen bleibt bis zur Fertigstellung.

In Nachstehendem soll eine Uebersicht der vorgeschlagenen oder angewendeten „Formierungsmethoden" gegeben werden, wobei vielleicht nicht sämtliche Vorschläge, wahrscheinlich aber alle, je in Anwendung gebrachte Verfahren angeführt sind.

Plantés Methode besteht darin, durch die Elektrolyse reiner verdünnter Schwefelsäure zwischen Bleiplatten zunächst die Anode mit einem sehr dünnen Ueberzug von braunem Peroxyd zu versehen. Hierauf folgt eine Ruheperiode, während welcher das Peroxyd vielleicht einen kleinen Teil seines Sauerstoffs an die unterliegende Bleiplatte abgiebt und dabei in eine niedrigere Oxydationsstufe übergeht. Nun wird die Richtung des Stroms umgekehrt, so dass an der oxydierten Platte Wasserstoff sich abscheidet, welcher den hauchartigen braunen Ueberzug derselben zu metallischem, porösen Schwammblei reduziert. Gleichzeitig entsteht auf der andern Blei-Elektrode ein brauner Anflug von Peroxyd. Nun folgt wieder eine Ruhepause, nach dieser abermalige Umkehrung des Stromes und so weiter, bis bei beiden Elektroden die Oxydation resp. Auflockerung so weit vorgeschritten ist, dass die Oberflächen erhebliche Quantitäten elektrolytisch umsetzbaren Bleis enthalten. Während der ersten zehn bis zwanzig Stromwechsel oxydiert sich das Blei wenn auch langsam, so doch merkbar sowie sich aber eine zusammenhängende Peroxydschicht bilden kann, findet die weitere Einwirkung ungemein langsam statt, da das Peroxyd die Bleiplatte vor weiterer Oxydation wirksam schützt. Anwendung von Wärme bewirkt keine merkbare Beschleunigung der Oxydation, eher die Ausführung der Elektrolyse unter Druck, die aber wieder eine Verteuerung des Verfahrens nach sich zieht. Der Vorschlag Plantés, die Blei-Elektroden zuerst mehrere Stunden in mässig konzentrierte Salpetersäure zu stellen und erst dann der Formation zu unterziehen, hat den Uebelstand dass die Salpetersäure die Oberfläche der Platten sehr ungleichartig angreift und nachher höchst unregelmässig formierte Platten resultieren. Zudem erfordert auch diese Abänderung noch einen erheblichen Zeitaufwand bei der Formierung. — Einen Fortschritt hat Epstein dadurch gemacht, dass er die Bleigerippe mit kochender, verdünnter Salpetersäure behandelt. Dieselben werden mehrere Tage lang mit ca. einprozentiger Salpetersäure gekocht, wobei schon nach einigen Minuten der Metallglanz verschwindet und einer matten, taubengrauen Färbung Platz macht. Vermutlich bildet sich Bleisuboxyd, mit etwas basisch salpetersaurem Blei vermischt. Hat sich eine etwa 1 mm dicke Kruste gebildet, so werden die Elektroden aus dem Bade entfernt und unter Luftzutritt getrocknet. Dabei nimmt die Oberfläche derselben eine grün-gelbliche Färbung an von gebildetem Bleioxyd. Die Entfernung von etwas Salpetersäure, welche sich in der Kruste noch vorfindet, kann dadurch geschehen, dass die Elektroden in verdünnte Schwefelsäure, welche etwas Kupfersulfat enthält, als Kathoden eingesetzt werden, bis die Oberflächen vollkommen zu Schwammblei reduziert sind. Aus diesen Platten werden positive (Peroxyd-) Platten gewonnen, indem dieselben als Anoden mit blanken Bleiplatten (als Kathoden) zusammen in verdünnter Schwefelsäure so lange elektrolysiert werden, bis das Schwammblei vollkommen in Peroxyd umgewandelt ist. Epstein empfiehlt auch eine Lösung eines Schwefelsäuresalzes mit einem Zusatz von Weinsäure als passenden Elektrolyt für diese letztere Operation, da sich dabei die Peroxydschicht in fester, kristallinischer Form bilde. Durch Reduktion der Peroxydplatten werden die negativen (Schwammblei-) Platten erhalten. Epstein-Sammler werden in London fabriziert und für die Verwendung beim Trambetrieb empfohlen. — Ebenfalls im Grossen angewendet werden die Akkumulatoren, welche nach einem

Verfahren von P. Dujardin in Charlton fabriziert werden sollen. Hierbei findet keine chemische Vorbereitung der Platten statt, sondern die Blei-Elektroden werden direkt in einer mässig concentrirten Lösung von Schwefelsäure und Natronsalpeter mit elektrischem Strom behandelt. — Eine Firma in Chicago soll Salpetersäure-Aethylester zu gleichem Zweck verwenden. — Hering schlägt eine Lösung von Bleinitrat vor. — Bei diesem Verfahren unter Verwendung von Salpetersäure oder deren Abkömmlingen ist es von Wichtigkeit, die letzten Spuren von Salpetersäureverbindungen aus den Elektroden zu entfernen. Lucas behandelt zu diesem Ende diese mit Ammoniak und zersetzt das gebildete salpetersaure Ammon durch Erhitzen auf über 200° Celsius.

Boettcher hat ein Gemisch von Schwefelsäure, Essigsäure und Wasser vorgeschlagen; Hering Bleiacetat. — Swan will Bleiplatten nach dem alten Bleiweissprozess durch Einwirkung einer Atmosphäre von Essigsäuredämpfen und Kohlensäure auf dieselben mit einer Schicht von Bleiweiss versehen und diese durch Reduktion in Glaubersalzlösung in Schwammblei überführen. — Duncan überzieht seine Platten mit einer Schicht von Bleisuperoxydhydrat, indem er diese in einer Lösung von Bleioxydkali als Anoden benutzt. — Nach meiner Erfahrung ist Kalkwasser geeignet, innerhalb mehrerer Tage Bleiplatten auf mässige Tiefe anzugreifen.

Wenn eine Auflösung von Bleisulfat in weinsaurem Ammoniak zwischen Bleiblechen elektrolysiert wird, unter Einhaltung bestimmter Stromdichten und Temperaturen, so schlägt sich auf der Anode Peroxyd in festhaftender, kristallinischer Form nieder und die Kathode überzieht sich mit lockerem Schwammblei.

Vielleicht am sichersten lässt sich eine tiefgehende Auflockerung von Bleioberflächen erzielen bei der Verwendung einer Lösung von Natriumbisulfat und Kaliumchlorat. Der Elektrolyt enthält zweckmässig auf 95 Teile Wasser 5 Teile Natriumbisulfat und 0,7 Teile chlorsaures Kali. In diese Flüssigkeit werden z. B. drei Bleiplatten, 10 cm × 10 cm Format parallel zu einander aufgehängt, mit je 15 mm Abstand von einander. Die beiden Aussenplatten werden leitend mit einander verbunden und zur Kathode, die mittlere Platte zur Anode gemacht und ein Strom von ca. 1/3 Ampère während 72 Stunden hindurchgeleitet, wobei die Temperatur auf ca. 25° Cels. erhalten bleibt. Es scheidet sich an der Anode wahrscheinlich zuerst Chlorsäure aus, denn bald ist dieselbe mit einem weissen Anflug bedeckt, der sich aber wieder verändert und eine chokoladebraune Farbe annimmt. Wenn die Einwirkung auf etwa 2 mm Tiefe gegangen ist, wird die Mittelplatte aus dem Elektrolyt genommen. Die gebildete braune Substanz ist kein Bleisuperoxyd, indem sie mit einer geladenen Bleischwammplatte nur ca. 1 Volt Spannung giebt anstatt 2 Volt. Dagegen giebt diese Substanz in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure und Chlor ab. Auch wenn dieselbe in verdünnter Schwefelsäure während 48 Stunden als Anode der Einrichtung des Sulphions ausgesetzt wird, bildet sich nur wenig Peroxyd. Dagegen lässt sich alles Chlor aus der Platte entfernen, wenn die Substanz zu Schwammblei reduziert wird. Zu diesem Zweck stellt man die Elektrode als Kathode mit zwei gewöhnlichen Bleiblechen zusammen in verdünnte 5 prozentige Schwefelsäure. Es wird Strom von 1 Ampère so lange durchgeleitet, bis sich freier Wasserstoff entwickelt und die Oberfläche gleichmässig grau erscheint. Durch wiederholtes Auswaschen mit destilliertem Wasser werden die letzten Spuren von Salzsäure entfernt und darauf die Elektrode getrocknet und unter Luftzutritt bis nahe an den Schmelzpunkt des Bleis erhitzt, wodurch ein festhaftender, gleichmässiger Ueberzug von Bleisuboxyd auf der Platte erhalten wird. Die Ueberführung solcher Platten in positive (Peroxyd-) Elektroden geschieht auf gewöhnliche Weise in verdünnter 20 prozentiger Schwefelsäure; die negativen (Bleischwamm-) Elektroden können durch Reduktion der positiven erhalten werden. — Auch vermittelst eines Elektrolyts von Ammonsulfat und Flusssäure lassen sich Bleikörper auf beliebige Tiefe angreifen.

Schliesslich mögen hier noch einige Herstellungsarten von Sammlern angeführt werden, welche bei Abwesenheit der Pastung doch nicht zu den rein elektrochemischen Verfahren gehören. Da ist in erster Linie der Akkumulator von Howell, von der Firma Crompton & Co. in London auf den Markt gebracht, zu erwähnen. In geschmolzenes Blei, das dem Erstarrungspunkt nahe ist, wird Kochsalz eingetragen

und die Masse gut vermischt. Der erstarrte Block wird zu Platten versägt, diese mit Wasser ausgelaugt und die so erhaltene poröse Platte einem abgekürzten Plantéverfahren unterworfen. — Der Vorschlag, Platten aus einer Legierung von Zink und Blei zu giessen und das Zink durch kombinierte Aktion von Säure und Stromwirkung auszuziehen, scheint nicht ausgeführt worden zu sein. In gleicher Weise ist der Weg, Legierungen von Quecksilber und Blei entweder durch Zusammenschmelzen der Metalle oder durch elektrolytisches Niederschlagen von Quecksilber aus dessen Salzlösungen auf Bleiplatten und nachfolgende Extraktion des Quecksilbers, nicht praktisch. A. Reckenzaun hat ein interessantes Verfahren ersonnen zur Bearbeitung von Bleiflächen, indem er diese zur Anode, eine Kohlenspitze zur Kathode machte und den Lichtbogen über die Bleiplatte passieren lässt. Bei der grossen Hitze schmilzt das Blei nicht nur, sondern es oxydiert sich zugleich und wenn der Lichtbogen rechtzeitig weiter bewegt wird, kann derart eine ziemlich gleichmässige Auflockerung von Bleiflächen erzielt werden. — Man darf sagen, dass die Peroxydplatten schon jetzt vorteilhafter auf elektrochemischem Wege, also ohne vorherige Anbringung von Bleioxyden durch Pastung oder Anwendung mechanisch pulverisierten Bleis dargestellt werden können.

Über Garantie, Haltbarkeit und Capazität von stationären elektrischen Sammlern.

Es giebt sehr wenige Leute, welche überhaupt wissen, was elektrische Sammler oder Akkumulatoren sind. Die wenigen aber, welche einigermassen über den Gegenstand Bescheid wissen sollten, scheiden sich hauptsächlich in zwei Klassen: erstens die sogenannten Fachleute und zweitens die Abnehmer von Akkumulatoren irgend eines Systems.

Die meisten Fachleute, Akkumulatoren-Konstrukteure im Sinne des Patentwesens nicht mit eingerechnet, bemühen sich noch immer, in Deutschland namentlich, durch die Macht ihres Kapitals, mit dessen Hilfe sich allerdings an jene, die nicht alle werden, alles verkaufen lässt, unter Leistung von Garantieen bezüglich der Haltbarkeit ihrer Erzeugnisse sich den Anschein zu geben, als ob sie selbst an ihre Angaben glaubten. Es mag speziell darauf hingewiesen sein, dass die Abnehmer von stationären Akkumulatoren-Batterien naturgemäss nur das Interesse haben, bezüglich der Leistungsfähigkeit ihrer Anlage auf die Dauer sicher zu sein, welche Thatsache bisher meistens auf diplomatischem Wege, ohne vom Lieferanten gezwungen zu werden, die vor Ablauf der Garantiezeit notwendigen Reparaturen zu bezahlen, erzielt wurde. Es wird jedoch niemand in Abrede stellen, dass jede vor Ablauf von einigen Jahren an einer stationären, unter Garantie gelieferten Batterie notwendige Reparatur nicht nur das Vertrauen zu der liefernden Fabrik in Frage stellt, sondern auch notgedrungen einem nur allzu berechtigten Zweifel an der Rentabilität und Oekonomie von Akkumulatoren-Anlagen überhaupt, ganz abgesehen von der Kapazitätsfrage etc. aufkommen lassen muss. Vor dieser Thatsache stehen wir aber nicht seit heute oder gestern, nein, der Akkumulatoren-Fachmann, welcher unter Garantie verkauft, handelt gegen sein besseres Wissen und handelt in Folge dessen, falls er für sich selbst arbeitet, gegen sein Interesse, und falls er als Leiter einer Gesellschaft Garantielieferungen abschliesst, gegen das Interesse seiner Aktionäre oder Gesellschafter. Wir wollen an dieser Stelle nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass die Einführung einer Garantiezeit für elektrische Akkumulatoren geschäftlich ein Unikum ist. Unsere grossen elektrischen Gesellschaften und Privatfirmen haben das zweifelhafte Verdienst, drei- oder mehrjährige Garantiezeiten, letztere unter bestimmten Bedingungen, für stationäre Akkumulatoren Batterien eingeführt zu haben. Der Franzose sagt treffend: Qui s'excuse, s'accuse; wir meinen, dass man grade bezüglich der angewandten Elektrizität einen Rückschluss machen kann auf analog in der Beleuchtungspraxis seit Jahrzehnten gebräuchliche Maschinen und Apparate. Von welcher Maschinen-Fabrik wird es verlangt und welche bietet eine drei- oder mehrjährige Garantie für Dampfkessel, Dampfmaschinen, oder, was im Vergleich mit der Elektrizitätssammlung korrespondieren würde, für Leuchtgassammler an, oder welche Firma giebt solche vernünftigerweise? Soviel wie uns bekannt ist, kommt das nicht vor, braucht auch nicht vorzukommen, selbst nicht bei der

Dynamomaschinenfabrikation, bei welcher bei grösseren Anlagen eine einjährige Garantie das Aeusserste ist, was verlangt und gegeben wird. Also woher die auf-oktroyierten Garantieen für Akkumulatoren? Wir sagten vorher: Qui s'excuse, s'accuse, und wir glauben, wir haben damit den Nagel auf den Kopf getroffen. Jeder Akkumulatorentechniker, der es wissen will, weiss, dass wir bis dato keinen Akkumulator haben, welcher nur einigermassen den Anspruch machen kann, das zu erfüllen, was von einem Elektrizitätssammler verlangt werden muss. Um es also nochmals zu wiederholen, alle grossen oder kleinen unter Garantie gelieferten Batterieen sind ein Verlust an Kapital entweder für den Konsumenten oder für den Fabrikanten, und wir halten es deshalb für zeitgemäss, endlich einmal offen und klar zu beweisen, dass dem so ist, und sind entschieden der Ansicht, dass ein Industriezweig von der Tragweite die richtigen und geschäftlich für Kapitalisten als Konsumenten notwendigen Schritte tbut, um beide vor grossen Verlusten fernerhin zu schützen. Bevor wir auf den Beweis für die Richtigkeit unserer Behauptungen eingehen, wollen wir nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass auch Akkumulatorenfabriken existieren, welche sich speziell mit der Fabrikation und dem Vertrieb von transportablen Akkumulatoren befassen. Nach den dem Verfasser vorliegenden Daten muss konstatiert werden, dass diese Firmen, wenngleich ein bedeutend kleineres, so doch für sie und ihre Abnehmer bedeutend anders liegendes Feld in ganz verschiedener Weise mit Erfolg bearbeiten. Es sind bei Lieferungen von transportablen Akkumulatoren durch die vielseitige Verwendung derselben selbst bei dem Stande der heutigen Akkumulatorentechnik Garantieen völlig ausgeschlossen, denn die Garantiebedingungen bei stationären Akkumulatoren, welche auch naturgemäss für transportable gelten, schreiben unter vielen anderen Punkten vor, dass die Batterieen nicht unter 1,8 volt. per Zelle entladen werden dürfen, was übrigens bei den Zuschaltezellen praktisch überhaupt unmöglich ist einzuhalten, weswegen denn diese auch noch kürzere Zeit sich ihres Daseins erfreuen, wie die übrigen Zellen. Es wird ferner ein bestimmter Entladestrom vorgeschrieben, es werden sogenannte von dem betreffenden Maschinisten auszufüllende Tagesberichte bei Ablieferung der Anlage übergeben, welche natürlich o Wunder! immer genau die vorgeschriebenen Daten zeigen, trotz Zähler und Kontrolle. Diese ganzen Anordnungen und Vorkehrungen, so wenig geeignet, um das qui s'excuse s'accuse in Abrede zu stellen, fallen bei transportablen Akkumulatoren für Equipagen, Eisenbahnen und Treppenbeleuchtung etc. auch noch fort, so dass also unter Berücksichtigung von unten näher zu kennzeichnenden Gründen von Garantie nicht die Rede sein kann und auch nur bei wenigen Firmen ist. Es ist naturgemäss, dass transportable Zellen nicht sachgemäss, wie es in der Akkumulatorentechnik heisst, behandelt werden können, das heisst z. B. sie werden völlig entladen, müssen manchmal mit der dreifachen der nach der Oberfläche berechneten Stromstärke geladen werden, um zur richtigen, vom Konsumenten gewünschten Zeit wieder an Ort und Stelle sein zu können. Ein rechtschaffener Fabrikant kann also für drei Jahre oder länger bei einer späteren Vergütung bis zu 10 Prozent des Anschaffungspreises keine Garantieen eingehen, da er entweder die unbestritten notwendigen Reparaturen bezahlen muss oder aber seine Abnehmer. Sind doch die Annehmlichkeiten der transportablen Akkumulatoren in ihren verschiedenen Anwendungen so gross, dass nach unserer Erfahrung die Abnehmer nach ein bis zwei Jahren vorkommende Reparaturen, welche hauptsächlich bei allen bestehenden Systemen in der notwendigen Auswechselung von positiven Platten bestehen, gern bezahlen und sich trotzdem in vielen uns bekannten Fällen ihre Anlagen noch vergrössern. Auf die Art und Weise der Anwendung und Behandlung von transportablen Akkumulatoren behalten wir uns vor in einem besonderen Artikel zurückzukommen.

Broschüren und Drucksachen von Akkumulatorenfabriken fangen gewöhnlich folgendermassen an: „Es giebt 2 Arten von Akkumulatoren, die nach Planté und die nach Faure.“ Erstere sollen den Vorzug der grösseren Haltbarkeit haben, letztere den der grösseren Kapazität. Beides ist nicht nur nach unserer Ansicht, sondern auch nach Ansicht der Sachverständigen in den verschiedenen Patentprozessen „Faure contra alle anderen Akkumulatorenfabriken,“ über deren sonstige Leistungen übrigens verschiedentlich geurteilt werden soll, falsch. Dies ist auch nicht wunderbar, denn in der Literatur über Akkumulatoren findet sich bisher eine klare

Kennzeichnung und damit auch die Erledigung alles Vorhergesagten noch nicht, sondern man ging immer, wie der Deutsche treffend sagt, „wie die Katze um den heissen Brei."

Alle Akkumulatoren, soweit sie bisher in der Praxis Bedeutung erlangt haben, benutzen zur Aufspeicherung des elektrischen Stromes die Eigenschaften des Bleis in Form von Schwamm an den Negativen, in Form von Oxyden an den Positiven. Diese beiden eigentlichen Träger der Elektrizität werden auf verschiedene Art bei der Fabrikation der verschiedenen Systeme hergestellt. Die Einen, um zunächst von der Negativen zu sprechen, stellen schwammiges Blei dadurch her, dass sie eine massive Bleiplatte positiv formiren und die so gebildete Superoxydschicht durch Umkehrung des Stromes in schwammiges Blei verwandeln, oder aber es kommen Bleigitter von den verschiedenartigsten Formen, welche das Herausfallen des Schwammes verhindern sollen, zur Anwendung, welche mit chemisch hergestellten Bleioxyden (Glätte) mechanisch gefüllt werden. Die Desoxydierung zu schwammigem Blei findet auch bei der Formierung durch die Einwirkung des elektrischen Stromes statt. Zur Vermeidung von Patentstreitigkeiten und zur Umgehung des Patentes Faure wird auch neuerdings zum Einstreichen in Bleigitter mechanisch oder elektrolytisch hergestellter Bleistaub verwandt. Die positiven Elektroden werden nach der einen Herstellungsweise durch elektrolytische Einwirkung mit Bleisuperoxyd überzogen, falls massive Bleiplatten als Träger für die aktiven Oxyde zur Verwendung kommen. Bei Gitterelektroden kommen Mennige, Bleioxyd oder auch Bleistaub, welche durch den Strom in ihre höchste Oxydationsstufe verwandelt werden, zur Verwendung. Die Kapazität richtet sich in erster Linie nach der Menge von aktivem Material auf beiden Elektroden. Die Kapazität wird nach Angabe vieler Fabriken mit der Zeit höher, sobald ein Abfallen der aktiven Masse durch die Konstruktion der Platte, durch Rippenöffnungen verschiedenartiger Form etc. für die erste Zeit des Gebrauchs vermieden zu sein scheint. Dies ist einfach dadurch zu erklären, dass das Quantum der aktiven Masse durch den Gebrauch des Akkumulators, das heisst durch häufigeres Laden und Entladen, vermehrt wird. Es ist absolut klar, dass diese Vermehrung der aktiven Masse auf Kosten des Querschnitts des Bleiträgers, sei es nun eine massive Platte oder sei er ein Gitter, herbeigeführt wird. Im weiteren Verfolg dieses Prozesses tritt naturgemäss schliesslich eine vollständige Durchoxydierung des Bleikerns ein, wodurch der Zusammenfall der positiven Elektroden bei allen Bleiakkumulatoren in absehbarer Zeit bedingt ist. Es mag hier also als unumstössliche Thatsache festgestellt werden, dass alle auf dem Markt befindlichen Bleiakkumulatoren durch sich selbst den Beweis dafür liefern, dass die Lebensdauer sich nur nach der zur Oxydation vorhandenen metallischen Bleimenge richtet und umgekehrt die Kapazität desto grösser ist, je grösser das Quantum der aktiven Masse ist. Eine Vergrösserung der Kapazität kann also nur auf Kosten der Lebensdauer erreicht werden. Derartige Apparate, mögen sie auch in noch so grosser Anzahl zur Anwendung kommen, sind praktisch für die Dauer nicht verwertbar. Alle anderen Punkte, die bei der Konstruktion von Akkumulatoren in Frage kommen, sind im Verhältnis zu diesem Grundprinzip nebensächlich. Zu diesen nebensächlichen Punkten rechnen wir die Herstellung der positiven Masse selbst. Es ist naturgemäss, dass die Wirksamkeit der positiven Elektroden respektive der darauf befindlichen aktiven Masse desto grösser wird, je mehr das Elektrolyt die einzelnen Massepartikel umspülen kann. Es bildet daher die Erzielung einer möglichst porösen positiven Masse den Gegenstand vieler Patente.

Als weiterer nebensächlicher Punkt kommen neuerdings die Bindungsmittel in Frage, welche dazu verwandt werden, um die einzelnen Massepartikel zusammenzubinden, um ein Losreissen derselben während des Aufsteigens von Gasblasen, welches bei der Ladung stattfindet, zu verhindern. Es ist daher die Verwendung von Harzlösungen als Bindemittel an Stelle der früher allgemein gebräuchlichen Schwefelsäurepasta als ein Fortschritt unbedingt zu bezeichnen. Das Fortschreiten der Korrodierung des Bleiträgers, ohne den der Akkumulator nicht bestehen kann, ist natürlich dadurch nicht ausgeschlossen. Als ein Versuch, um die Nachteile des Bleiträgers unter Benutzung des eben erwähnten Prinzips zur Bindung der Massepartikel durch Harzlösung zu vermeiden, ist die Konstruktion von Platten anzusehen, welche aus einem einzigen Stück aktiver Masse hergestellt sind und nur

behufs Zuleitung des elektrischen Stromes eine Bleieinfassung besitzen. Die Praxis hat jedoch gezeigt, dass derartige Elektroden zum Widerstand gegen die auflockernde Wirkung des Elektrolyts sowie gegen heftige Stösse bei transportablen Zwecken nicht geeignet sind, abgesehen davon, dass die Grösse dieser Platten eine bedingte ist. Auch wird die Zerstörung der Platte durch starke Ladung und Entladung äusserst beschleunigt.

Als Schluss aus dieser Betrachtung wollen wir bemerken, dass eine positive Akkumulatorenplatte nur dann einigermassen Garantie für Haltbarkeit und für möglichst hohe Leistungsfähigkeit bietet, wenn die aktive Masse durch einen Träger gehalten wird, welcher der allmählichen Korrosion nicht unterliegt, und es muss ausserdem Vorsorge getroffen sein, dass eine genügende metallische Stromzuführung für ein bestimmtes Quantum aktiver Masse in dem Träger vorhanden ist. Es muss ferner dafür Vorsorge getroffen sein, dass diese Stromzuführungen derartig angeordnet sind, dass das allmählich sich bildende Superoxyd, welches fast denselben Leitungskoeffizienten hat als metallisches Blei, derartig in dem Träger angeordnet ist, dass ein Herabfallen oder Herausfallen desselben aus dem Träger unmöglich ist.

Besitzt eine derartige Platte möglichst grosse Porosität, ist die aktive Masse nicht abwaschbar, reissen infolgedessen die Gasblasen keine Massepartikel bei häufiger Ladung heraus, so würde auf diese Weise eine Platte existieren, welche durch ihre Herstellung selbst sowie durch die bei dieser Herstellung zur Verwendung kommenden Materialien die äusserste Ausnutzung der Bleioxyde bieten würde, sowie durch die Unangreifbarkeit ihres Trägers eine nahezu unbegrenzte Haltbarkeit für jede Anwendung.

G. E. H.

Über die Gehaltsbestimmungen von galvanischen Bädern.

Von

Dr. M. Krüger.

Wenn der Galvaniseur nach einer ihm als gut bezeichneten Vorschrift seine Bäder zusammengestellt hat, oder wenn er vielleicht nur das von einer chemischen Fabrik bezogene fertige Präparat in der ihm angegebenen Menge Wasser aufgekocht hat, dann glaubt er in den meisten Fällen seine Sache gethan zu haben. Er gibt vielleicht, wenn ihm die Niederschläge nicht mehr recht gut gelingen wollen, eines der sogenannten Auffrischungssalze „nach dem Gefühl“ in das Bad, sonst aber ist er der sicheren Meinung, dass sein Bad, ohne dass er sich viel darum bekümmert, unbeschränkte Zeit dauern wird. Aber ein arbeitendes galvanisches Bad bleibt in seiner Zusammensetzung nicht konstant und wenn es auch eine Zeitlang seine Dienste thut, ohne dass eine Kontrolle geübt wird, so wird doch nach längerer Zeit unter Umständen das Bad vollständig verdorben sein können. Ein planloses beiläufiges Zugeben aller möglichen zur Verbesserung des Bades angegebener Salze wird in den meisten Fällen das Uebel noch grösser machen, und erst nach vielem Herumprobieren wird ein solcher Galvanoplastiker die nötige empirische Erfahrung erlangen, die vielleicht etwas die theoretischen Kenntnisse ersetzen kann.

Wenn aber auf dem Gebiet der galvanischen Metallarbeiten noch etwas Tüchtiges geleistet und dem konsumierenden Publikum das zur Sache nötige Vertrauen eingeflösst werden soll, dann darf nicht übersehen werden, dass eine fortlaufend geübte Kontrolle der Bäder die erste Grundlage für ein richtiges Arbeiten ist. Sehr zu wünschen wäre es deshalb, wenn die Galvaniseure, die sich bis jetzt aus allen möglichen Berufsarten rekrutieren, soviel chemische Kenntnisse sich erwerben könnten, dass sie die nötigen Analysen, die sicher nicht übermässiges theoretisches und manuelles Geschick erfordern, selbst auszuführen im Stande wären. Zum mindesten aber darf sich der Inhaber einer galvanischen Anstalt der Ueberzeugung nicht verschliessen, dass eine fortwährende Kontrolle seiner Bäder durch einen Chemiker nur die grössten Vorteile für sein Geschäft im Gefolge haben kann.

Einem sehr guten galvanoplastischen Werkchen: Die galvanischen Niederschläge (Galvanoplastik und Galvanostegie) und deren Ausführung von Hubert Steinach und Georg Buchner, gebührt das Verdienst, nicht nur zuerst auf diese Verhältnisse ernstlich aufmerksam gemacht, sondern auch Untersuchungsmethoden angegeben zu haben, welche es jedem halbwegs mit chemischen Kenntnissen ausgerüsteten Techniker ermöglichen, die Kontrolle seiner Bäder selbst vorzunehmen. Derselben Absicht sollen auch die folgenden Zeilen dienen, sie sollen nicht nur dem Techniker

die nötige Anleitung zum Verständnis und zur guten Ausführung solcher Untersuchungsmethoden geben, sondern sie sollen ihn auch befähigen, auf Grund der Analysenresultate die nötigen Mittel zur Korrektur seiner Bäder im richtigen Maasse anzuwenden.

Für die Vornahme solcher Prüfungen ist es wichtig, dass man die ursprüngliche Zusammensetzung seines Bades kennt, was immer der Fall sein wird, wenn man dasselbe aus reinen Chemikalien nach Vorschrift selbst ausgeführt hat.

Die Verwendung schon fertig bereiteter, nur des Auflösens bedürfender Bädermischungen hat den grossen Nachteil, dass man vor Ausführung einer Prüfung des daraus hergestellten und in Verwendung genommenen Bades erst eine genaue qualitative und quantitative Analyse der ursprünglichen Mischung machen muss, die aber wohl nur der Chemiker ausführen kann. Für die quantitative Analyse der Bestandteile eines Bades kommen hier hauptsächlich die maassanalytischen Bestimmungsmethoden in Betracht, es soll daher zuerst eine kleine Anweisung zur Vornahme der nötigen Vorarbeiten folgen. In besonderen Fällen erscheint es zweckmässiger, besonders bei der Bestimmung der Metalle, dieselben elektrolytisch zu bestimmen; für solche Fälle sind auch die einschlägigen elektrochemischen Methoden angegeben. Dieselben verdienen hier eine umso grössere Beachtung, weil zu ihrer Ausführung meistens keine weitere Veränderung der Probe vorgenommen werden muss, da wir es hier fast immer mit der Lösung eines einzigen Schwermetalls zu thun haben, die an und für sich alle Bedingungen der Fällung durch den galvanischen Strom erfüllt. (Forts. folgt.)

Referate.

Über die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Benzol. L. Gattermann und F. Friedrichs. (Ber. d. d. chem. Ges. 1894. 1942.)

Von Renard (Comptes rendus 1880; 91. I. 175) wurde bei der Einwirkung des elektrischen Stromes auf eine mit verdünnter Schwefelsäure versetzte alkoholische Lösung von Benzol ein krystallisierter Körper erhalten, dem dieser die Formel $C_6 H_4 (OH)_2$ zuschrieb und den er Isobenzoylglycol nannte. Bei der Wiederholung dieser Versuche, welche die Verfasser mit einem Accumulatorenstrom von 6 Volt Spannung vornahmen, erhielten sie thatsächlich einen mit dem Renard'schen identischen Körper, der mit ammoniakalischer Silberlösung metallisches Silber ausschied, dabei aber einen intensiven Chinongeruch entwickelte. Es war, wie eine genaue Untersuchung ergab, das Renard'sche Isobenzoylglycol nur Hydrochinon. Aus 20 ccm Benzol wurden von den Verfassern nur etwa 2 g rohes Hydrochinon erhalten.

Die elektrochemischen Beziehungen der Kohle bei hohen Temperaturen. E. E. Brooks. (El. Rev. 1894. Bd. 35, 190, 223.)

„Das Problem, elektrische Energie aus der direkten Verbrennung der Kohle zu erhalten ist, abgesehen von commerziellen Betrachtungen, theoretisch so interessant und doch ist so wenig bekannt über das Verhalten der Kohle in geschmolzenen Salzen, dass ich denke, ein kurzer Bericht über die Versuche, welche während mehrerer Jahre mit Unterbrechungen durchgeführt wurden, möchte von einigem Wert sein für diejenigen Erfinder, welche sich mit derselben Sache beschäftigen."

Augenscheinlich giebt es nur zwei Wege, um die Kohle nutzbar zu machen, 1) die direkte Verbrennung, 2) die Verwendung derselben als positive Platte in einem bestimmten galvanischen Element. Die Thermosäule ist die einzige bekannte Anwendung der ersten Methode.

Dagegen wurde die zweite Methode schon oft versucht. Schon Jablochkoff schlug vor, eine Zelle zu verwenden, bestehend aus Kohle und Eisen in geschmolzenem Salpeter und andere Experimentatoren haben Kohle und Nickel in einem Gemisch geschmolzener Oxyde benutzt. Die Anwendung des Salpeters ist besonders ungeeignet, da derselbe einerseits ungemein heftig wirkt, während andrerseits wieder zuviel des Salzes nutzlos zersetzt wird.

Bei allen derartigen Methoden liegt das erste Hindernis in der Schwierigkeit, ein geeignetes Material für die negative Elektrode zu finden, da kostspielige Metalle, wie Platin, ausser Betracht kommen, während die andern mehr oder weniger oxydierbar sind, wodurch nicht nur die E. M. K. zurückgeht, sondern auch schlechte Kontakte entstehen. Verfasser war lange in der Meinung befangen, dass eine metallische Substanz zu diesem Zwecke absolut nötig sei; aber er erhielt niemals wirklich befriedigende Resultate, bevor er nicht die Verwendung von Metallen ganz aufgab.

Ein anderer Punkt, den man nicht übersehen darf, ist die Aenderung des Zustandes der Kohle, wenn sie oxydiert wird. Die Verbrennungswärme der Kohle mit Sauerstoff bei Bildung von Kohlensäure CO_2 ist angegeben zu 24 240 Calorien, woraus sich eine E. M. K. von 1,05 Volt berechnet. Dies ist ein geringer Wert für eine solche intensive Reaktion, und ist der Thatsache zuzuschreiben, dass ein grosser Betrag von Energie nötig ist, um den Molecularzustand der Kohle zu verändern. Es ist deshalb auch die E. M. K. der Kohlenoxydreaktion viel geringer und augenscheinlich nicht grösser als 0,09 Volt. Das darf aber nicht so verstanden werden, als ob diese Werte unter Umständen nicht grösser werden könnten. Das Experiment zeigt ja, dass eine E. M. K. bis nahe 2 Volts unter geeigneten Umständen erreicht werden kann, was sich daraus erklärt, dass die in sich verbrauchte Energie durch von der Reaktion unabhängige Quellen wieder ergänzt werden kann.

Wenn Kohle als positive Elektrode in kochender conc. Schwefelsäure benutzt wird (kalte Schwefelsäure giebt ein schlechtes, meist aber gar kein Resultat), so erhält man 0,22 Volt bei Anwendung eines kleinen Platinbleches als negative Elektrode.

Ein entsprechendes Resultat erhält man mit einem Platinblech, das durch Eintauchen in geschmolzenen Schwefel mit einer dicken Schicht von plastischem Schwefel überzogen wurde. Wird dasselbe mit einem andern reinen Platinblech in heisse conc. Schwefelsäure getaucht, so vertritt es in der galvanischen Combination die Stelle von Zink und es entsteht eine E. M. K. von wenigstens 0,15 Volts. Ebenso verhält sich ein mit plastischem Schwefel geriebenes und dadurch etwas mit Schwefel überzogenes Platinblech. Phosphor verhält sich gleich, nur ist es schwer, ihn am Platinblech festhaltend zu befestigen.

Wenn man einen Kupferdraht fest um das Ende eines dünnen Kohlenstabes von 6,3 bis 8 mm Durchmesser wickelt und die Verbindungsstelle in einen rotglühenden Tiegel bringt, während die Enden des so erhaltenen Elementes mit einem Galvanometer in Verbindung stehen, so erhält man einen geringen Thermostrom von der Kohle zum Kupfer durch die Verbindungsstelle. Werden nun aber einige Schwefelstücke in den Tiegel geworfen, so entsteht Schwefeldampf, in welchem das Kupfer erglüht, indem es Kupfersulfid CuS bildet und eine E. M. K. entsteht, welche 0,2 Volts erreichen kann, gewöhnlich aber über 0,1 Volt beträgt; der Strom geht nun vom Kupfer zur Kohle. Beim ersten Anblick scheint diese E. M. K. sehr hoch für einen Thermoeffekt zu sein und es entstand die Frage, inwiefern die eintretende chemische Reaktion einen Einfluss auf das Resultat ausübt. Es wurde deshalb ein ähnliches Experiment mit Chlorgas versucht. Die Verbindungsstelle der Kohle mit dem Kupfer wurde in eine Glasröhre gebracht und Chlorgas darüber geleitet, während die Röhre mit einem Bunsenbrenner erhitzt wurde, um die Reaktion zu beschleunigen. Das Kupfer bedeckte sich mit braunem wasserfreien Kupferchlorid $Cu\,Cl_2$ und wurde glühend, wobei eine E. M. K. von ungefähr ½ Volt entstand. Bei Wiederholung des Versuchs wurde beobachtet, dass in einem bestimmten Moment das Chlorid plötzlich schmolz und gleichzeitig damit die Voltmeterablenkung eintrat. Nachdem der grösste Teil des Kupfers verbraucht war, und die Flamme entfernt wurde, traten während der Abkühlung plötzlich unregelmässige Stromstösse ein, welche 0,8 Volt für kurze Zeit erreichten. Dieses Experiment schien so überzeugend für die Elektrolyse zu sein, dass ein Versuch ausgeführt wurde mit dünnen Kohlenstäbchen und Kupferdrähten in geschmolzenem Kupferchlorid. Das Resultat war, dass das Kupfer aufgelöst wurde, wobei eine E. M. K. von ungefähr 0,8 Volt entstand, womit das erste Experiment erklärt war. Die E. M. K. bei dem Versuch mit Schwefel war wahrscheinlich zustande gekommen durch einen Thermoeffekt zwischen Kupfersulfid und Kupfer, oder vielmehr durch die Differenz zweier Thermoeffekte, zwischen einem Kohlen-Kupfersulfid und einem Kupfersulfid-Kupfer-Elemente.

Es wird nun über Versuche bezüglich des thermo-elektrischen Verhaltens des Kupfersulfids zu Metallen berichtet. Dasselbe erwies sich hierbei äusserst stark negativ thermo-elektrisch, selbst mit Antimon, wobei eine E. M. K. von 0,2 Volt bei Rotglut entstand. Ein Kupfersulfid-Nickel-Element ergab 0,15 Volt; Eisen 0,15, Kupfer 0,1 Volt bei Rotglut.

Verfasser erwähnt auch, wie er mit alten gebrauchten hessischen Schmelztiegeln, die er in ein Ofenfeuer stellte, während er einen Kohlenstab in den Tiegel, einen anderen in das Feuer stellte, eine E. M. K. von 0,2 Volt erhielt. Dabei fand er, dass brennende Kohlen eine bemerkenswerte hohe Leitfähigkeit besitzen. Ferner kam er dabei zu dem Gedanken, Schmelztiegel für diese Zwecke als poröse Zellen zu verwenden, er benutzte hessische Tiegel von 76 mm Höhe und 38 mm Durchmesser am oberen Ende.

Nun unternahm er einen Versuch mit im Tiegel geschmolzenen Salpeter, stellte einen Kohlenstab in den Tiegel, einen anderen in das Feuer und erhielt bei mässiger Hitze 0,4 Volt, wobei die Kohle im Tiegel wie das Zink einer gewöhnlichen Batterie funktionierte. Da jedoch hier entgegengesetzte E. M. K. entstehen, so benutzte er als negative Elektrode Drähte von Kupfersulfid, welche er sich bereitete, indem er Schwefeldampf über erhitzte Kupferdrähte leitete. Diese wurden mit den Kohlenstäben in den Tiegel mit der Salpeterfüllung gebracht, es entstand eine E. M. K. von 0,6 Volt und bei stärkerer Einwirkung von mehr als 1 Volt. Das Kupfersulfid wurde ebenso wie die Kohle angegriffen und bei der Prüfung des Zelleninhalts zeigte sich das Vorhandensein von beträchtlichen Mengen von blauem Kupferkarbonat und von Kaliumsulfat. Kupfersulfat jedoch war nicht vorhanden.

Eine geschmolzene Mischung von kohlensaurem Kalium und kohlensaurem Natrium wurde ebenfalls zu den Versuchen verwendet. Das Resultat war eine E. M. K. von manchmal mehr als ½ Volt, beständig aber wurden 0,3 bis 0,4 Volt erhalten. Der innere Widerstand variierte in verschiedenen Versuchen von 0,6–2,6 Ohm. Bei Verwendung eines Nickeldrahtes an Stelle des Kupfersulfids fiel die E. M. K. auf 0,17 Volt. Der Rückstand in diesen Fällen enthielt kein Kupfercarbonat, weil die Kohle wahrscheinlich blos zu Kohlenoxyd oxydiert worden war. Sulfate von Kalium und Natrium, aber kein Kupfersulfat wurden gebildet. Es wurden also die beiden Elektroden angegriffen, was aber nicht dem gewöhnlichen Verhalten galvanischer Elemente widerstreitet, denn so verhalten sich ja in der That die sogenannten Sekundärelemente.

Die wahre E. M. K. mit Rücksicht auf den inneren Widerstand wurde vom Verfasser durch zwei Messungen bestimmt, einmal durch direkte Einschaltung des Voltmeters, dann durch Einschaltung in den Nebenschluss zu einem bekannten Widerstand.

Von den noch weiter untersuchten Salzen erwähnt Verfasser speziell das Kaliumbisulfat $KaHSO_4$, welches beim Erhitzen erst Krystallwasser abgiebt, dann unter Bildung von Kaliumpyrosulfat $Ka_2\,S_2\,O_7$ zusammenschmilzt und nach und nach unter Entweichen von Schwefelsäureanhydrid SO_3 zu gewöhnlichem schwefelsaurem Kalium $Ka_2\,SO_4$ wird. Ein Kohlenstab und ein Kupfersulfiddraht wurden beide in einen Tiegel gebracht, das Salz zugefügt und nun erhitzt. Sofort wurde eine E. M. K. von 0,3 Volt erhalten, aber anstatt dass das Kupfersulfid negativ war, zeigte es sich positiv. Eine kleine Flamme, wie von brennendem Schwefel, spielte über dem Tiegel und schweflige Säure wurde abgegeben. Ein Nickeldraht an Stelle

des Kupfersulfids ergab 0,7 Volt, das Nickel war ebenfalls positiv. Als die Gasentwickelung abnahm, verringerten sich die Ausschläge allmählich und nach einer geraumen Zeit, als das Salz halb fest geworden war, trat eine Umkehr des Stromes ein und es entstand in dem Falle der Anwendung von Kohle und Kupfersulfid eine E. M. K. von 1,05 Volt, wobei nun die Kohle positiv war.

Zu den folgenden Experimenten wurden wieder zwei Kohlenstäbe verwendet, einer im Tiegel, der andere im Kohlenfeuer. Die Kohle im Feuer war positiv, die E. M. K. zuerst 0,2 Volt, stieg allmählich in die Höhe und betrug beständig ca. 1,3 Volt; als das Salz halb fest geworden war, betrug der innere Widerstand 7 Ohm und die wirkliche E. M. K 1,43 Volt. Wurde die Kohlenelektrode aus dem Feuer genommen und in den Tiegel zu dem Kohlenstab noch ein Kupfersulfiddraht gebracht, dann kehrte sich der Strom um, der Kohlenstab im Tiegel wurde positiv.

Eine Mischung von schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Natrium in einem Schmiedefeuer geschmolzen, ergab mit in den Tiegel eingebrachten Kohlenstab und Kupfersulfiddraht 0,4 Volt. Bei der Einführung einer Kohlenelektrode ins Feuer wurde dasselbe erhalten, nur war der Strom umgekehrt.

Ein Versuch mit schon gebrauchtem $KaHSO_4$, in welchem sich eine Kohlenelektrode befand und zu welchem schon verwendetes $Ka\,HSO_4$ zugefügt wurde, ergab mit einer Kohlenelektrode im Feuer eine E. M. K. von 1,52 Volt. Diese blieb auf 1,35 Volt einige Zeit konstant, und da der innere Widerstand 14 Ohm betrug, so ist die wahre E. M. K. 1,77 Volt. Der Inhalt des Tiegels war fast fest. Durch Erhöhung der Temperatur bis zum Schmelzen des Salzes fiel die E. M. K. auf 0,17 Volt. Kohlenelektrode und Kupfersulfid in das geschmolzene Salz getaucht, verhielten sich wie vorher, die Kohle war positiv. Es wurde nun abgekühlt und wieder die beiden Kohlen, die eine im Feuer, angewandt, bei Zufügung von frischem $Ka\,HSO_4$ ergab sich eine E. M. K. zu 0,9 Volt und diese hielt dann konstant auf etwas mehr als 1 Volt.

Diese Versuche zeigen, dass die E. M. K. von einer Verschiedenheit der Temperatur der Kohle im Tiegel und derjenigen im Feuer herrührte und dass das normale Sulfat $Ka_2\,SO_4$ nicht das aktive Material vorstellt.

Versuche mit grösseren Tiegeln und mehreren Kohlenelektroden zur Verminderung des inneren Widerstandes ergaben eine Ablesung von 1,2 Volt; unter Berücksichtigung von 3 Ohm Widerstand eine E. M. K. von 1,57 Volt und einen genügend starken Strom, um eine elektrische Klingel zu betreiben. Wurden nun einige Tropfen Schwefelsäure von Zeit zu Zeit zugesetzt, um das entstandene $Ka_2\,SO_4$ wieder in das wirksame $Ka_2\,S_2\,O_7$ überzuführen, so konnte beliebig lange der Strom erhalten werden.

Mit Glaubersalz, das zur Austreibung des Krystallwassers zuerst erhitzt wurde und dem dann etwas Schwefelsäure zugesetzt wurde, wurden 1,6 Volt erhalten bei einem Widerstand von 5,8 Ohm. Zu viel $H_2\,SO_4$ drückte die E. M. K. wieder herab.

Es ist also kein Zweifel, dass der Elektrolyt in diesen Zellen das Salz $Ka_2\,S_2\,O_7$ ist, das in Berührung mit dem Feuer kommt, indem es die Wände des Tiegels durchdringt. Die oxydierende Substanz ist nur SO_3, das $Ka_2S_2O_7$ dient als Träger der Säure zwischen den Kohleelektroden. Der innere Widerstand hängt natürlich von der Porosität des Schmelzgefässes ab und am besten erweisen sich in dieser Hinsicht kleine hessische feuerfeste Thontiegel.

Diese Versuche geben zum mindesten einen Weg an, auf welchem weitergeschritten werden kann, um zu dem Ziel der direkten Erzeugung von Elektrizität aus der Kohle zu gelangen. —R.—

Einige Erscheinungen an Akkumulatoren. W. W. Griscom. (El. World N. Y. 1894. Bd. XXIII. S. 837.)

Das Studium einer vollständigen Entladungskurve einer Akkumulatorenbatterie enthüllt drei ziemlich scharf bestimmte Aenderungen in der Spannung, und, wenn man die Wirkung des inneren Widerstandes in Abzug bringt, so findet man, dass diese Veränderungen solche der E. M. K sind, und wahrscheinlich aus drei oder mehr Stufen von chemischen Reaktionen resultieren. Die Umwandlung von $H_2Pb_2O_6$ in $H_2Pb_2O_7$ in der positiven Platte erklärt die abnorme Steigerung der E. M. K. am Ende der Ladung, und wenn man annehmen kann, dass diese Verbindung nicht beständig ist, sondern nach und nach Ozon entwickelt, so würde dies das beständige Fallen der E. M. K. erklären, wenn der Ladestrom wieder unterbrochen wird.

Der Chemiker erkennt sehr leicht die Beziehung zwischen dieser Reaktion und der Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd und der beständigen Entwickelung von Sauerstoff an der positiven Platte und die Thatsache, dass eine geladene Zelle allmählich ihre Ladung verliert und tagelang eine höhere Temperatur als die Luft behält. Die Differenz in der Temperatur zwischen gewissen Platten einer Zelle und selbst zwischen verschiedenen Teilen derselben Platte, welche oft sehr klein ist, ist wenigstens zwei Ursachen zuzuschreiben, der Bildung oder Bindung von Schwefelsäure einerseits und der von Wasser andererseits.

Es kann für bewiesen gelten, dass in einer Akkumulatorenzelle mit Platten von fast gleicher Capazität die Aenderungen in der positiven Platte die charakteristischen Spannungs-Kurven bei der Entladung bestimmen und diejenigen in der negativen Platte die Kurven am Ende der Ladung.

Eine merkwürdige Erscheinung bei der Ladung ist das Durchschneiden der Kurven der positiven und negativen Platte an verschiedenen Punkten. Beim Beginn der Ladung sind die beiden Platten auf nahe demselben Potential das positive Potential steigt dann rasch, bis es 2,22 Volt erreicht, von wo ab es dann in gerader Linie weitersteigt. Das negative Potential steigt langsam bis 2,18 Volt, dann erhöht es sich rasch auf 2,24 und fährt fort bis 2,40 Volt, wonach es konstant bleibt, bis die positive Platte dasselbe Potential erreicht.

Eine noch merkwürdigere Erscheinung ist die Verschiedenheit der E. M. K. der Platte in derselben Zelle bei der Entladung durch einen gleichen Widerstand; die E. M. K. ändert sich

von 1,60 bis 1,85 Volt für benachbarte Platten in derselben Zelle und zur selben Zeit. Bei der Unterbrechung des Stromes am Ende der Entladung geht dann ein beträchtlicher Strom von einer Platte zur andern und erst nach Stunden erreicht die Batterie wieder das Gleichgewicht.

Die Entladung einer positiven Platte in ihre benachbarte war ein ziemlich unerwartetes Resultat. Man hätte denken können, dass, wenn eine Platte eine geringere Kapazität hat, als die benachbarte, sie sich einfach bei einem bestimmten Punkt an der Stromlieferung nicht mehr weiter beteiligt, damit ihre E. M. K. immer derjenigen der andern gleich bleibt. Die Erklärung dieser Erscheinung scheint zu sein, dass die schlechtere Platte in der Entladung mit einem geringeren Anteil fortfährt und so ihre geringere Endspannung erreicht. Bei der Unterbrechung des Stromes erlangt die nicht so weit entladene Platte rasch eine höhere Spannung, als ihre benachbarte und entlädt sich deshalb in dieselbe. Diese Erscheinung muss auch an verschiedenen Teilen ein und derselben Platte eintreten und mag der Grund sein für die Bildung von Superoxyd auf der Oberfläche von negativen Platten nach der Entladung, eine Erscheinung, welche schon vielfach beobachtet wurde.

Die zwei aussen befindlichen negativen Platten geben mehr als ihren proportionalen Anteil an Strom bei der Entladung, der Strom ist aber thatsächlich pro Flächeneinheit geringer als bei den anderen Platten, so dass das Potential etwas höher bleibt und die Entladung etwas grösser wird. Dies wirkt auf die nächsten positiven Platten ein und diese sind gewöhnlich auch die ersten, welche in einer gutbehandelten Zelle zerfallen. Diese Thatsache war sehr bemerkbar in Batterien, welche bei der Eckingtnn and Soldier's Home Railway in Washington verwendet wurden. Bei 45 000 positiven Platten kam kein einziger Fall von Werfen vor und doch zeigten die äusseren Platten einen grösseren Abfall als die andern

Die Neigung eines Teiles der Platte oder eines Teiles des Superoxyds, sich rascher oder langsamer als die benachbarten Teile zu entladen, steigert sich bis zu einem ernstlichen Umfang nur, wenn die Batterie bis zu einer Spannung unter 1,95 Volt pro Zelle entladen wird.

Versuche thaten unzweideutig dar, dass die chemischen Reaktionen, welche die E. M. K. der Zelle bedingen, sehr unregelmässig vor sich gehen. Einmal giebt die eine, dann die andere Platte den Strom. Das Bemerkenswerteste dabei ist, dass die verschiedenen Seiten derselben Platte Verschiedenheiten des Potentials zeigen, welche nur in der Verschiedenheit des inneren Widerstandes sowohl im Elektrolyten, als im porösen aktiven Material selbst liegen.

Das aktive Material erleidet bei der Ladung und Entladung unregelmässige chemische Aenderungen nicht nur in den verschiedenen Platten, sondern auch auf den verschiedenen Seiten derselben Platte, so dass die einzelnen Masseteilchen, welche die aktive Schicht auf der Platte bilden, verschiedenen Widerstand besitzen müssen, wodurch sich auch die Verschiedenheiten der E. M. K. erklären. Daraus folgt, dass eine beständige Lokalaktion zwischen den Masseteilchen vor sich geht, wofür auch die Beobachtung Ayrton's spricht, dass eine arbeitende Zelle immer eine höhere Temperatur als die Umgebung besitzt, auch wenn infolge der Entladung eine Temperaturabnahme stattfinden sollte. Denn wenn bei der Zugabe von Schwefelsäure zu Wasser eine Temperaturerhöhung eintritt, so muss bei der Entziehung von Schwefelsäure, wie es bei der Entladung der Fall ist, Wärme absorbiert werden.

Die Spannung einer Zelle rührt her von dem Grade der Ladung teils der positiven, teils der negativen Platte und auch vom Elektrolyten. Mit der Konzentration des Elektrolyten steigt und fällt die E. M. K. Die Veränderung des spez. Gew. des Elektrolyten ist aber praktisch bestimmt durch die Anzahl der Ampèrestunden während der Ladung, wenn nicht Lokalaktionen, Kurzschlüsse, Temperaturänderungen, das Vorhandensein von sulfatisierten Platten Unterschiede bedingen.

Versuche zeigten, dass die Lebensdauer einer Zelle erhöht wird und noch andere Vorteile entstehen, wenn die Ladung zwischen 2,1 und 2,45 Volt, die Entladung bei 1,90 bis 1,95 Volt unterbrochen wird.

Das seltene Phänomen der selbstthätigen Entladung einer positiven Platte wurde beobachtet in einem Falle, wo eine Zelle umgekehrt geladen wurde. Die umgekehrte Ladung wurde 470 Stunden fortgesetzt und eine Spannung von 2,41 Volt erhalten. Der Strom wurde dann unterbrochen, die E. M. K. fiel auf 1,92 Volt in normaler Weise, aber nach 35 Minuten trat eine plötzliche, fast explosive Gasentwicklung ein, wobei Sauerstoff in enormen Quantitäten sich entwickelte. 15 Minuten später war die Zelle wieder ruhig, die Spannung war auf 0,84 Volt gefallen und das spez. Gewicht auf den niedrigsten Punkt vor der Ladung gesunken. Zwei oder drei Tage später betrug die Spannung 0 Volt.

Die Entladung einer Akkumulatorenbatterie sollte unterbrochen werden, wenn die E. M. K. auf 2 Volt, höchstens 1,9 Volt gesunken ist. Eine volle Entladung bis 1,8 Volt bringt die Batterie an die gefährliche Grenze, schädliche molekulare Aenderungen finden statt, wie die Veränderung des inneren Widerstandes und der E. M. K. beweisen. Ungleiche Platten entladen sich in einander und die Lebensdauer wird vermindert. Werden nur $^2/_3$ der Kapazität entnommen, dann bleiben die Platten gut.

—R.—

Das elektrische Schmelzverfahren von Taussig. Frank H. Mason. (El. World N. Y. 1894. Bd. XXIII. 865.)

Dieses Verfahren besteht in der Schmelzung von Erzen und Metallen in einem geschlossenen Tiegel, dessen Gestell mit Giessformen verbunden ist, in welche das Metall fliesst, und aus welchen ebenso wie aus dem Tiegel die Luft vermittelst Luftpumpen zu möglichster Verdünnung ausgepumpt wird.

Der Apparat schliesst einen luftdicht schliessenden Schmelzkanal oder Schmelzraum ein, dessen Sohle zu einer centralen Mündung sich neigt, durch welche das geschmolzene Metall in die Formen gelangt. Der Schmelzraum ist mit dem zu schmelzenden Metall gefüllt und die Hitze wird durch einen ent-

sprechend starken elektrischen Strom erzeugt, welcher die Masse durchfliesst ohne Anwendung von Kohlenelektroden und eigener Feuerung. Darin unterscheidet sich dieser Prozess von den anderen Schmelzverfahren, welche in Anwendung sind. Der Ofen ist mit glasierten feuerfesten Ziegeln ausgesetzt, welche ausgezeichnet isolieren, so dass die Hitze dort entwickelt wird, wo sie erforderlich ist, und keine Stromverluste entstehen. Es kann innerhalb 15 Minuten eine zur Schmelzung von Roheisen genügende Hitze entwickelt werden ohne die inneren Teile des Ofens unmässig zu erhitzen, und dies gilt selbst für Siemens-Martin's Stahl schwedischen Ursprungs, welcher als eines der schwerst schmelzbaren Metalle bekannt ist.

Die vollkommene Abwesenheit von Koaks, Kohlen oder Kohlenelektroden bewahrt das geschmolzene Metall in seiner Reinheit, und die fortwährende Entfernung der Luft und der beim Schmelzen entstehenden Gase vermehrt die Flussfähigkeit des Metalles und schützt es vor Oxydation oder Blasenbildung und erzeugt Güsse von bester Qualität.

Was die höchst erreichbare Grösse eines solchen Ofens anbelangt, so wird dieselbe 9–12 m in der Länge und gross genug sein, um ungefähr $1\frac{1}{2}$ Tonnen des Metalles zu fassen. Bei Anwendung eines Stromes von 30 000 Amp. und 50 Volt (was etwa 2000 Pferdestärken entspricht), kann die gesamte Charge von 3000 Pfund innerhalb einer Viertelstunde geschmolzen und gegossen sein. Während bei Anwendung des Siemens-Martin's-Ofens zum Schmelzen von 2000 Pfund Eisen ungefähr 1000–1400 Pfund Kohle verbrannt werden müssen, ist bei diesem Prozess selbst unter Anwendung von Dampfkraft die Verwendung von nur 720–800 Pfund Kohle nötig, also ist eine Ersparung von 50 pCt. damit verbunden. In Kopenhagen und im südlichen Frankreich sind schon Werke im Bau begriffen, welche diesen Prozess ausführen, besonders zur Herstellung von kleineren feinsten Stahlgüssen mit ebener glatter Oberfläche und von blasenfreier Struktur.

Bei der Erzeugung von Metallen direkt aus Erzen werden aber wohl noch grosse Schwierigkeiten zu überwinden sein; allerdings sind Versuche gemacht worden, welche ein sehr gutes Eisen geliefert haben sollen.

Der Waterhouse Elektrizitätszähler. (El. Rev. 1894. Bd. 34. 695.)

Dieser Elektrizitätszähler gehört in die Klasse der elektrolytischen Zähler und kann deshalb nur für Gleichstromanlagen verwendet werden. Seine Vorzüge gegen andere Zähler dieser Art bestehen darin, dass er sehr kompendiös und sicher in seiner Wirkung ist, nicht leicht ausser Ordnung gerät und sicherlich billig herzustellen sein wird.

Der elektrolytische Apparat des Zählers ist ein Voltameter (Fig. 1), welches aus einem Glasgefäss C besteht, das mit verdünnter 12%iger Schwefelsäure gefüllt ist. In demselben befindet sich eine Glasglocke B mit einem gebogenen Gasableitungsrohr T. Unter die Glocke tauchen Platinelektroden, zwischen welchen der Strom das angesäuerte Wasser zersetzt und Knallgas G liefert, das die Glocke zum Teil anfüllt und dadurch in die Höhe treibt. Wenn sich genügend Gas in derselben angesammelt hat, um den Druck der Flüssigkeitssäule im Glasrohr zu überwinden, dann entweicht ein Teil des Gases durch dasselbe und die Glocke sinkt wieder. Dies wird benützt, um ein Zählwerk in Bewegung zu setzen, wodurch angegeben werden kann, wie oft eine solche Hebung und Senkung stattgefunden hat, resp. wie gross der den Apparat durchfliessende Strom ist.

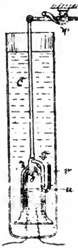


Fig. 1.

Zu diesem Zweck hängt die Glocke an einem angeschmolzenen Glasstab, welcher in Verbindung mit einem Hebel und Sperrklinke ein Zahnrad W in Umdrehung versetzt. Das Zahnrad W überträgt seine Bewegung auf ein Zeigerwerk, das die Ablesung gestattet. Um nun unabhängig zu sein von elektrischen Verschiedenheiten des Widerstandes in der Zelle, sind zwei solche Apparate in Verbindung derart, dass sie, wenn kein Stromverbrauch stattfände, in ihrer zählenden Wirkung sich aufheben würden, bei Stromverbrauch aber die Differenz ihrer einzelnen Zählungen zur Aufzeichnung gelangt.

Um dies begreiflich zu machen, sei der elektrische Teil des Zählers an der schematischen Fig 2 etwas genauer erklärt. B ist

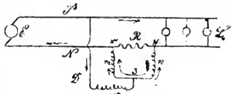


Fig. 2.

die Elektrizitätsquelle, L die Lampen, R ein kleiner Widerstand in der Hauptleitung N und P ist der positive Leitungsdraht. Beträgt die Spannung zwischen N und P 100 Volt, so ist ein Nebenschluss D von 1200 Ohm Widerstand zwischen P und 3 angebracht. Dieser teilt sich bei 3 in zwei Zweige m und n, welche bei x und y, also vor und hinter dem Widerstand R, mit der Leitung N verbunden sind. Wenn nun kein Strom zu den Lampen geht, dann geht auch kein Strom durch R, so dass zwischen x und y kein Potentialunterschied vorhanden ist. Es würden also in m und n Ströme gehen, welche sich umgekehrt verhalten wie die Widerstände m und n. Wenn aber Strom in den Lampen verbraucht wird, dann wird der zu denselben fliessende Strom in x und y eine Potentialdifferenz erzeugen, welche von der Stromstärke abhängt. Dadurch wird aber auch ein Strom durch n und m gehen, welcher

den ersten Strom in n schwächt, in m verstärkt.

Wird nun an Stelle der Widerstände m und n je eine elektrolytische Zelle obiger Art eingefügt, wie es 1 und 2 in Fig 3 andenten soll, dann wird bei der Gleichheit derselben nur die Wirkung der Differenz der sie durchfliessenden Ströme zur Aufzeichnung gelangen, welche

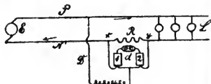


Fig. 3.

durch d abgelesen werden kann. Die Potentialdifferenz zwischen x und y ist auf 0 5 Volt begrenzt, es kann also von R aus keine direkte elektrolytische Einwirkung erfolgen. nur der Strom im Nebenschluss D wirkt elektrolytisch ein. An dem Zähler ist noch die Einrichtung getroffen, dass nur bei Stromverbrauch eine Einschaltung erfolgt. Zu ersetzen ist von Zeit zu Zeit einzig und allein das verdampfte Wasser, sonst kann keine Veränderung und Zerstörung eintreten.

Wenn auch die Angaben nicht allzu genau sein dürften, so wird sich dieser Zähler wegen seiner voraussichtlichen Billigkeit doch wohl Eingang verschaffen. Kr.

Elektrizitätszähler von Grassot. (L'Électricien 1894. 2. Vill. 29.)

In Fig. 4 ist eine schematische Darstellung des von Grassot erfundenen und von Ducretet und Lojeune in seiner jetzigen Gestalt hergestellten Zählers, welcher auf dem elektrolytischen Prinzip begründet ist

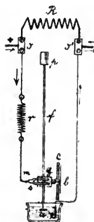


Fig. 4.

Ein genau kalibrierter Silberdraht f, dessen Spitze konisch gestaltet ist, ist vertikal aufgestellt und steht auf einer Glasplatte a Er taucht in eine Lösung von Silbernitrat etwas ein und trägt an seinem oberen Ende ein Gewicht p, welches das untere Ende fortwährend auf die Glasplatte a drücken soll. Wird durch diesen Draht vermittelst einer Feder s ein Strom zugeleitet, so wird an seinem untern Ende eine der Stromstärke proportionale Menge Silber aufgelöst, so dass der Verbrauch an Draht ein Mass für die durch den Apparat gegangene Stromstärke abgiebt. Um diesen Verbrauch messen zu können, ist der Draht an eine Walze G von bekanntem Durchmesser angedrückt und zwar vermittelst der Feder e mit mehreren Kontakten, welche auch den Strom zuführt. Bei seinem Herabgeben nimmt der Draht die Walze G mit, zu welchem Zweck die Einrichtung äusserst beweglich gemacht ist. Wenn auf die Axe dieser Walze ein Zeiger i aufgesetzt ist, welcher vor einem in Ampèrestunden geteilten Zifferblatt C sich befindet. so kann die verbrauchte Stromstärke direkt abgelesen werden

In Wirklichkeit lässt man nur einen Teil des Verbrauchsstromes durch die Zählvorrichtung hindurchgehen. Zu diesem Zwecke bringt man in die Hauptleitung zwischen den Klemmen I und I¹ einen geringen Widerstand R an und hierzu im Nebenschluss den Zähler mit einem grossen Zusatzwiderstand r. Der Widerstand der elektrolytischen Zelle ist so gering, dass man annehmen kann, dass sich der Strom zwischen R und r im umgekehrten Verhältnisse ihrer Widerstände teilt. Darnach ist natürlich die Teilung des Zifferblattes vorzunehmen. Man vermeidet durch diese Einrichtung einen zu schnellen Verbrauch des Silberdrahtes und muss denselben nur etwa alle Monate ersetzen. Das Silber ist natürlich nicht verloren, es sammelt sich insgesamt auf der Elektrode c.

Für ein Instrument von 3 Amp Maximalstromverbrauch sind die Verhältnisse folgende: R = 0,4 Ohm, r = 2750 Ohm und die Fehler sind bei 0,5 Amp Strom etwa 6%, bei 1,5 Amp 2%, bei 3 Amp 0%. Diese sind für die Praxis zu vernachlässigen, da auch die Gaszähler keine grössere Genauigkeit ergeben —L—

Neuer Akkumulator. (El. World. 1894. XXIV 14.)

Tauleigne beschreibt im Cosmos folgenden Akkumulator.

Die negative Elektrode besteht aus Kohle, die in einem porösen Gefäss sich befindet welches mit fest eingepacktem Bleichlorid gefüllt ist. Die positive Elektrode, welche das poröse Gefäss umgiebt, besteht ebenfalls aus Kohle und als Elektrolyt dient eine 60%ige Lösung von Eisenchlorür. In diesem Zustand kann die Ladung vorgenommen werden, wodurch das Bleichlorid zu metallischem Blei reduziert, das Eisenchlorür in Eisenchlorid übergeführt wird Die E. M. K. ist 1,40 Volt, die Kapazität für das englische Pfund an Elektrodengewicht 7i Ampere Std. die per Pfund Elektrodengewicht aufgespeicherte Energie 75 Pfundfusse, eine Pferdestärke wird von 7,3 Pfund an Elektrodengewicht erhalten. Pro Pfund aktives Material werden 23 Amp Stunden erhalten, bei der Ladung entwickelt sich kein Gas.

Die Galvanostegie des Cadmiums. (El. Rev. 1894. Bd. 35. 227.)

Smoo scheint einer der ersten, wenn nicht der erste gewesen zu sein, welcher Cadmium elektrolytisch niederschlug Seither wurde der Sache wenig Aufmerksamkeit mehr geschenkt. ohne Zweifel wegen der Seltenheit und des hohen Preises des Metalles. Jetzt allerdings wird es zu billigen Preisen gewonnen. seine Verwendung beschränkt sich aber hauptsächlich auf die Herstellung seines gelben Sulfides CdS und auf Brom- und Jodcadmium für photographische Zwecke.

Die relative Härte des Cadmiums zu anderen plattierten Metallen ergiebt sich aus folgender Tabelle.

	Härte
Vernickelte Platte	10,0
Sheffield Platte	10,0
Mit Antimon bedeckte Platte	9,0
Mit Palladium „ „	8,0
Mit Platin „ „	6,0
Mit Cadmiumsilberlegierung bed. Pl.	5,0
Mit glänzendem Silberniederschlag	4,5
Versilberte und polierte Platte	4,0

Die Zahlen bezeichnen die Anzahl Gramme, mit welchen eine Diamantspitze belastet werden musste, um die Überzüge zu ritzen.

Smee erhielt gute zähe Cadmiumniederschläge aus einer ammoniakalischen Lösung, dargestellt durch Zufügen von Ammoniak zu Cadmiumsulfat und Auflösen des erhaltenen Niederschlags in geringem Ueberschuss des Ammoniaks. Aus den reinen Sulfat- oder Chloridlösungen konnte er keine guten Niederschläge erhalten.

Im Jahre 1849 nahmen Woolrich und Russell in Birmingham ein Patent zum Niederschlagen von Cadmium. Sie stellten ihre Lösungen dar, indem sie Cadmiumnitrat mit Soda als Karbonat fällten, den Niederschlag 3—4 Mal mit lauwarmem Wasser wuschen und dann in Cyankalium auflösten unter Zugabe eines Ueberschusses von $^1/_{10}$ des Gewichtes desselben. Als beste Concentration wurde gefunden 136 g des Metalls in 4,54 Liter Flüssigkeit.

Bertrand will weisse festhaftende Niederschläge aus einer schwefelsauren Lösung und aus der mit etwas H_2SO_4 angesäuerten Lösung des Bromids erhalten haben.

Cowper Coles empfiehlt eine starke Lösung des Doppelsalzes von Cyancadmium und Cyankalium, wodurch das Metall rasch und glänzend niedergeschlagen wird, und von der Cadmiumanode leicht in Lösung geht. Seine Trägheit bei chemischen Reaktionen im Vergleich zu Zink und Messing lässt Cadmium geeignet erscheinen, um die Enden und Verbindungen von Primär- und Sekundärbatterien damit zu überziehen. Innerhalb der letzten 3 Jahre hat man Cadmiumsilberlegierungen, welche nur einen geringen Prozentsatz an Silber enthielten, zur Bedeckung glänzender Stahlteile von Maschinen, wie Bicycles verwendet, und eine Silbercadmiumlegierung, enthaltend 7,5 % Cd wurde in ausgedehntem Massstabe zur Versilberung von Hausgeräten benutzt. Diese Legierungen sollen dem trübenden Einfluss der Atmosphärilien besser widerstehen als reines Silber oder Silber mit 7,5 % Cu.

Eine Silbercadmiumlegierung zeigt sich elektropositiv gegenüber Nickel, mit mehr als 0,25 Volt E. M. K., sodass mit dieser Legierung überzogene Stahlteile viel weniger leicht rosten, als bei Verwendung von Nickel.

Cowper Coles' Prozess zum Niederschlagen von Cadmiumlegierungen besteht in der Herstellung des Elektrolyten durch Auflösung der Cyanide der 2 Metalle in Cyankalium, in solchen Verhältnissen, wie es die Zusammensetzung des gewünschten Niederschlages erfordert. Um Niederschläge mit 10—80 % Cadmium zu bekommen, ist es nötig, die Menge Silber in Verhältnissen von 1:7 bis 4:7 zu haben. Die besten Resultate werden mit einer Lösung erhalten, welche 90—120 g Metall pro 4,54 l hält und einen Silbergehalt besitzt der pro 4,54 l nicht weniger als 12 g und nicht höher als 37 g ist. Je schwächer die Lösung ist, desto kleiner muss die Stromdichte sein und um einen Metallverlust im Bad zu vermeiden, sollte die Anode immer grösser sein als die Kathodenoberfläche und immer genügend freies Cyankalium im Bad vorhanden sein, um das an der Anode gebildete Cyancadmium aufzulösen. Die Zufügung von Carbonaten der Alkalimetalle scheint die Lokalaktion zu vermindern, welche wahrscheinlich dem nascierenden Metall zugeschrieben werden muss.

Da mit der Stromdichte die Zusammensetzung des Niederschlages sich ändert, muss grosse Aufmerksamkeit bei den Niederschlägen verwendet werden, ein erfahrener Arbeiter vermag innerhalb 1 - 2 % die Zusammensetzung zu schätzen. S.

Über die Elektrolyse von Kupfersulfat. A. Chassy. (L'Électricien. 1894. 2. VIII. 94.)

Wenn man Kupfersulfat in der Hitze elektrolysiert, so erhält man in einer grossen Anzahl von Fällen einen roten Niederschlag mit veilchenblauem Reflex. Bei 100° mit einer Stromdichte von $^1/_{100}$ Amp per qcm giebt eine gesättigte Kupfervitriollösung auf einem Platinblech einen schönen Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop als rote Krystalle zu erkennen giebt, welche vom Würfel und Oktaëder derivieren. Der Niederschlag ist nicht immer gleichartig; wenn man die Temperatur erniedrigt, erhält man krystallinische rotgelbe Massen, welche unter den roten Krystallen verstreut sind. Je niedriger die Temperatur, desto grösser wird die Menge des metallischen Kupfers. Bei 40° erhält man nur einige isolierte rotgefärbte Krystalle. Eine Vermehrung der Stromdichte oder eine Verminderung der Konzentration erzeugen denselben Effekt wie die Erniedrigung der Temperatur. In allen Fällen aber muss man, um die roten Krystalle zu bekommen, eine neutrale Lösung haben. Dieser rote Niederschlag erweist sich als Kupferoxydul oder künstlicher Cuprit. Der Niederschlag entspricht aber keineswegs der in einem gleichzeitig eingeschalteten Kupfervoltameter abgeschiedenen Menge Kupfer, ist immer höher, etwa 1,12 mal so gross als wenn eine dem Voltameterkupfer gleich grosse Menge Kupfer durch Oxydation in diesen Körper übergeführt worden wäre. — L —

Electrolytische Trennung von Gold und Silber. (L'Électricien. 1894. 2. VIII. 118.)

Die Affinerien von St. Louis haben an Stelle der alten Schwefelsäuremethode für die Abscheidung von Gold aus goldhaltigem Silber die elektrolytische Methode angenommen. Diese Methode wird für Silberbarren, welche bis zu 5 Tausendstel Gold enthalten, angewandt. Dieselben werden in grosse Platten gegossen und als Anoden in Leinensäcken eingehüllt in ein elektrolytisches Bad gebracht, welches Silbernitratlösung enthält; die Kathode besteht aus einem dünnen Silberblech. Automatische Apparate entfernen beständig den krystallinischen Silberniederschlag, welcher sich auf der Kathode bildet und Kurzschlüsse verursachen würde. Nach Verlauf von 30 Stunden sind die Anoden vollständig aufgelöst und man findet

das Gold in den Säcken in Form eines schwarzen, äusserst feinen Pulvers, welches mit Salpetersäure behandelt und geschmolzen wird; es resultiert dann Gold von 999,5 Feingehalt. Der angewandte Strom hat eine Dichte von 3,5 Amp auf den qdm und die Spannung beträgt 45 (?) Volt pro Bad — In St. Louis werden täglich 900 kg nach dieser Methode verarbeitet, noch grössere Anlagen sind kürzlich in Pittsburg eingerichtet worden. — L.—

Elektrische Wasserreinigung von Villee. (El Rev. 1894. Bd. 35. 174.)

Allgemein ist bekannt, dass ein Ueberschuss von Sulfaten und Carbonaten von Calcium und Magnesium für Trink- und Industriewasser nicht sehr erwünscht ist. Die meisten Verfahren, welche zur Entfernung dieser Stoffe vorgeschlagen wurden, sind chemischer Natur und nicht nur kostspielig, sondern auch oft unbrauchbar. Villen hat einen elektrolytischen Prozess angegeben, welcher viel weniger kostspielig, verhältnismässig wirksam ist und doch keine fortwährende Ueberwachung erfordert, weil die Menge der von dem elektrischen Strom erzeugten Reagentien stets den Verbindungen, die aus dem Wasser entfernt werden sollen, äquivalent ist. Ueberdies verbleibt im Wasser keine Spur (?) der Reagentien und dies ist selten der Fall, wenn chemische Prozesse angewendet werden. Das System besteht in folgendem: Nachdem man die Menge der Magnesium- und Calciumsalze bestimmt hat, giebt man zu einer abgemessenen Menge des Wassers eine diesen Salzen äquivalente Menge von salpetersaurem Natrium. Das Wasser wird dann der Einwirkung des elektrischen Stromes unter Verwendung von Bleielektroden unterworfen. Durch den Strom wird am negativen Pol Natriumhydroxyd gebildet, während durch die Einwirkung des Salpetersäurerestes an der positiven Elektrode Bleinitrat entsteht. Dieses muss deshalb von Zeit zu Zeit erneuert werden. Calcium- und Magnesiumsalze werden durch das Natronhydrat gefällt, während kohlensaures und schwefelsaures Natron entstehen. Diese schlagen das gebildete Bleinitrat nieder. Etwa 250 Liter Wasser können in einer Stunde unter solchen Verhältnissen gereinigt werden. Die Reinigung von 1 cbm Wasser soll nur 5 centimes Kosten verursachen. Die Niederschläge setzen sich rasch zu Boden, so dass das klare Wasser abgelassen werden kann.

Ueber das unbedingt wieder in dem Wasser regeneriert sich findende Natriumnitrat, das ja nicht niedergeschlagen werden kann, schweigt sich der Verfasser aus. W. S.

Der Mulden-Akkumulator von Dr. Lehmann & Mann, Berlin. (El Anz. 1894. 993.)

Zu der in dieser Zeitschrift p. 93 erwähnten Patentbeschreibung bringen wir nach dem El. Anz. noch einige nähere Daten und einige Illustrationen.

Die Blei-Akkumulatorenplatten werden meistens hergestellt durch Einstreichen von feinverteiltem Blei oder Bleioxyden in ein entsprechend gegossenes Gitter und Formieren derselben. Dadurch wird aber auf der positiven Platte Bleisuperoxyd gebildet, welches ein grösseres Volumen besitzt, als die Blei- oder Bleioxydpaste. Es muss daher bei unnachgiebigen Platten ein Zerreissen derselben, oder ein Abbröckeln der aktiven Masse eintreten. Diesem Uebelstande hilft die Gitter-

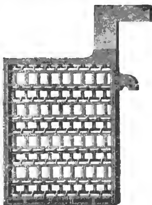


Fig. 5.

konstruktion von Lehmann sehr elegant ab. Wie die Figuren 5—8 zeigen, besteht das Gitter aus einer Reihe von muldenförmig ausgebildeten Längsrippen, welche durch Quer-

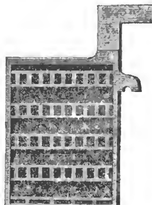


Fig. 6.

stäbe mit einander verbunden sind. Die eingestrichene aktive Masse findet hier nicht nur Gelegenheit, sich auszudehnen, sondern sie hat auch eine grosse Reihe von Berührungs-



Fig. 7.

punkten mit der Platte, so dass die Leitfähigkeit eine gute bleibt.

Für die äusserst schwierig zu giessende Platte musste eine äusserst komplizierte Giessmaschine angefertigt werden, welche durch Patent No. 72330 geschützt ist,

Eine formierte Anodenplatte von 275 mm Höhe, 210 mm Breite und 11 mm Stärke besitzt ein Gewicht von 4050 g, eine solche Platte ohne Masse ein Gewicht von 2550 g.



Fig. 8.

Bei der Formation verlängert sich eine derartige Platte um 10 mm, bei der Ladung und Entladung bleibt sie aber dann unverändert.

Patent-Besprechungen.

Elektrolyse von Salzlösungen. James Hargreaves, Farnworth-in-Widness und Thomas Bird, Gressington bei Liverpool. D. R.-P. 76047.

Das charakteristische Merkmal des vorliegenden Verfahrens zur elektrolytischen Zersetzung von Salzlösungen besteht darin, dass man den Kathodenraum, welcher von dem mit dem Elektrolyten gefüllten Anodenraum durch ein Diaphragma und eine an letzterem dicht anliegende oder mit ihm verbundene durchbrochene Kathode (aus feinem Drahtgewebe oder gelochtem Metall) getrennt ist, vom Elektrolyten frei hält und das an der Kathode sich ansetzende Kation (Ätznatron) durch in den Kathodenraum geleiteten Dampf, feuchte Luft oder feuchte Gase oder zerstäubtes Wasser von derselben ablöst.

In der beistehenden Zeichnung Fig 9 ist die mit dem Diaphragma *D* kombinierte und aus feinem Drahtgeflecht bestehende Kathode



Fig. 9.

E wagerecht angeordnet und der benötigte Dampf etc. bestreicht vor seinem Eintritt in den Kathodenraum *H* die untere Aussenseite *K* dieses, um neben einer erhöhten Wirksamkeit der Vorrichtung eine Konzentration der auf dem Boden des Kathodenraums sich ansammelnden Flüssigkeit zu bewirken. Die Kathode und das Diaphragma können ebensogut auch vertikal angeordnet sein. Ferner kann die Kathode das Diaphragma ringförmig umgeben.

(Chem. Ztg. 1894. 1247.)

Masse für Sammler-Elektroden. Dagobert Scheinberger in Berlin. D. R.-P. 75555.

Die Masse besteht aus einer Kombination von Bleioxyden mit im Elektrolyten löslichen Verbindungen, besonders Alkali- und Magnesiumsulfaten, denen zweckmässig Quecksilberverbindungen zugesetzt werden behufs Erzielung einer hohen Porosität ohne Herabsetzung des Leitungsvermögens.

Herstellung von Elektroden für elektrische Sammler. C. Pollak in Frankfurt a. M. D. R.-P. 75348

Das Verfahren zur Herstellung von Elektroden für elektrische Sammler besteht darin, dass kohlensaures Blei mit Ätzalkalien zu einem Teig angerührt und dieser Teig, nachdem ihm, erforderlichen Falles unter Anwendung von geeigneten Trägern, die gewünschte Gestalt gegeben hat und er trocken geworden ist, in einer alkalischen Lösung durch Elektrolyse reduziert und schliesslich das so gebildete poröse Blei gleich nach der Reduktion in noch nassem Zustande mehr oder weniger zusammengepresst wird.

Elektrodengitter für elektrische Sammler. M. Hartung in Berlin. D. R.-P. 74752.

Das Elektrodengitter (Fig. 10) besteht aus sich kreuzenden Stäben von gleichförmigem, dreieckigen Querschnitt, welche derart angeordnet sind, dass sämtliche in einer Richtung

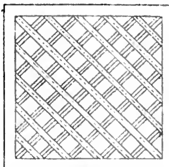


Fig. 10.

verlaufenden Stäbe mit einer Kante in ein und derselben Gitteroberfläche liegen, so dass die sich bildenden, zur Aufnahme der wirksamen Masse bestimmten Räume durch die Gitterstäbe von einander getrennt und dabei so geformt sind, dass jeder derselben zum Zwecke des sichern Festhaltens der wirksamen Masse teils nach der einen, teils nach der andern Gitterhälfte sich verengert. (El. Anz. 1894. 1032.)

Verfahren zur Darstellung intensiv weissglühender und widerstandsfähiger Glühfäden. Maximilian Baum in Breslau. D. R.-P. 74786

Nach diesem Verfahren werden Pflanzenfasern mit phosphorsaurem Ammon, Salmiak, Calciumchlorid und Magnesiumchlorid behandelt und durch trocknes Erhitzen die Ammonsalze teilweise verflüchtigt, wodurch poröse Niederschläge von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia entstehen. Die Fäden werden dann noch mit einem Schutzmantel aus einem Gemisch gelöster Gelatine und Schlämmkreide überzogen.

Alkali, Chlor, Seife. T. Parker u. A. E. Robinson. The Electric Construction Cie., Wolverhampton. Engl. Pat. 4920.

Um das bei der Elektrolyse von Chlorkalium und Chlornatrium an der Kathode entstehende

Atzalkali der fernern Einwirkung des Stromes zu entziehen, wird in den Kathodenraum eine Fettsäure eingespritzt, entweder frei oder als Glycerid in Form von Talg, Palmöl etc. Der sich dadurch bildende Seifenleim geht an die Oberfläche, wo er sich abscheidet und abgeschöpft werden kann. Oder man lässt die Kathodenflüssigkeit von Zeit zu Zeit in ein Gefäss, welches die Fettsäure enthält, laufen, nimmt die sich bildende Seife ab und elektrolysiert die Lauge nach frischem Zusatz von Alkalichlorid weiter. Die so gewonnene Seife kann als solche Verwendung finden oder man stellt aus derselben Carbonate durch Zersetzung mittelst Kohlensäure her.

(Chem. Ztg. 1894. 1247.)

Neuerung in der Präparierung von Kohlenelektroden für elektrolytische Zwecke. E. H. Liveing. Engl. Pat 3743 v. 20. Febr. 1893.

Nach diesem Verfahren wird die Kohle in einer Chloratmosphäre oder in einem Chlorstrom einer hohen Temperatur ausgesetzt, welche Behandlung den Zweck haben soll, die Verunreinigungen grösstenteils zu entfernen und dadurch die Kohle, wenn sie als Elektrode benutzt wird, dauerhafter und für die Elektrolyse geeigneter zu machen im Gegensatz zur nicht so behandelten Kohle.

Neuerung in der Verwendung von Kohlenelektroden. E. H. Liveing. Engl. Pat. 3744 vom 20. Febr. 1893

Der Erfinder benützt als Anode Stücke von Retortenkohlen, welche auf einem Siebe oder einem Gitter oder einer Reihe von Stäben aus Schiefer, Porzellan, Glas oder anderem nicht leitenden Material zu liegen kommen, gerade wie die Kohlen einer Ofenfeuerung. Die elektrische Verbindung mit diesem Kohlenhaufen erfolgt durch Kohlenstäbe, z. B. Bogenlichtkohlen oder durch vor Angriff geschützte Metallstäbe, welche durch Stopfbüchsen in der Decke der Anodenzelle geführt sind und den Kontakt mit den Kohlenstücken herstellen, dadurch dass ihr unteres Ende durch Gewichte oder Federn fest in die Kohlenmasse eingedrückt wird.

Verbesserte positive Elektrode für galvanische Elemente. C. A. J. H. Schroeder und H. E. R. Schroeder. Engl. Pat 22956 v. 29. Nov. 1893.

Eine positive Elektrode von vortrefflichen Eigenschaften für galvanische Batterien erhält man, wenn man 50—99 Gewichtsteile Zink, 0,4—12 Gewichtsteile Blei, 0,001—6 Gewichtsteile Aluminium zusammenschmilzt. Die genauen Verhältnisse jedoch sind je nach der Art des Elementes einzurichten; so muss in einer Batterie mit einer Flüssigkeit die Menge des Bleis und Aluminiums grösser sein, als in einem Element mit 2 Flüssigkeiten.

Galvanische Batterie. F. Fellner, Chicago. Amerik. Pat. 522559 v. 28. Aug. 1893.

Dieselbe besteht aus einer Zinkelektrode in einer Ätzkalilösung (1:3) und einer Kohlenelektrode in einer porösen Zelle, welche eine Lösung von Schwefelsäure und Natronsalpeter enthält und zwar 4 Teile Schwefelsäure, 3 Teile Wasser und 1 Teil Natronsalpeter.

Neuerung in der Fabrikation von Accumulatorenplatten. C. Roussees. Engl. Pat 13274 vom 7 Juli 1893.

Der Erfinder stellt zuerst Bleiplatten mit Längsrippen durch Giessen her und bringt dann auf mechanischem Wege transversale oder schräge Schnitte oder Spalten in den genannten Rippen an, so dass Zähne resp. mehr oder weniger eckige Vorsprünge entstehen, deren Gestalt je nach den Erfordernissen wechselt. Die Zähne oder Vorsprünge werden dann mehr oder weniger stark auf das eingestrichene aktive Material niedergepresst, um dasselbe einzuschliessen und in gutem Kontakt mit der Bleiplatte zu halten.

Bücher- und Zeitschriften-Übersicht.

Ostwald, W. Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. Mit 188 Textfiguren und 6 Tabellen. (Leipzig, Verlag von Wilhelm Engelmann. Preis M. 8,—.)

Vorliegendes Werk, nach Angabe des Verfassers zunächst zur Erleichterung von dessen eigener Unterrichtsarbeit bestimmt, wird nicht nur dem Studierenden, sondern auch dem Techniker und Chemiker bei Arbeiten in der Praxis und im Betriebe ein willkommenes Hülfsmittel sein, denn ausser grosser Klarheit und Deutlichkeit in der Beschreibung und Erläuterung der Methoden hat es noch den in der Praxis nicht zu unterschätzenden Vorzug, dass zahlreiche kleine Handgriffe und Hilfsmittel zur Ausführung der Versuche, welche sich bewährt haben und welche die Arbeit bedeutend erleichtern etc., detailliert angegeben sind. Der oft in einem nicht besonders glänzend ausgestatteten Fabrikslaboratorium arbeitende Praktiker, welcher seine Apparate selbst in Stand halten, verbessern und aufstellen muss, wird für diese Angaben oben bezeichneter Art dem Verfasser besonderen Dank wissen.

Was die speziell für den Elektrochemiker in Betracht kommenden Messungen anbetrifft, so sind die gewöhnlichsten hierher gehörenden Methoden eingehend beschrieben, und die Formeln zur Berechnung der Resultate abgeleitet. Bei manchen Apparaten, wie z. B. dem Normalelement von Clark, Normalelektroden etc. ist ausführliche Anleitung zum Selbstanfertigen gegeben; der Herstellung der Leitungen (Schlüssel und Klemmschrauben), dem Löten etc. sind besondere Kapitel gewidmet, deren genaues Studium dem Praktiker manchen Ärger, viel Zeit und Mühe sparen wird.

Wir sind überzeugt, dass jeder, welcher vorliegendes Werk bei seinen Arbeiten benutzt hat, dasselbe ungerne missen wird und können dem Praktiker die Anschaffung desselben nur empfehlen.

L.

Richard Rühlmann, Dr. phil. o. Professor. Grundzüge der Elektrotechnik. Eine gemeinfassliche Darstellung der Starkstrom-Elektrotechnik für Ingenieure, Architekten, Industrielle, Militärs, Techniker und Studierende an technischen Mittelschulen. Erste Hälfte. Mit 132 Abbildungen. (Leipzig 1894. Verlag von Oscar Leiner. Preis M. 6,—.)

Durch Ausgabe von gemeinverständlichen Werken in vorzüglicher Ausstattung auf dem

Gebiete der Elektrotechnik hat sich der Leiner'sche Verlag bereits grosses Verdienst erworben und vorliegendes Werk steht in keiner Weise hinter den bisher erschienenen zurück. Die vorliegende erste Hälfte enthält in gemeinverständlicher Darstellung, jedoch mit Eingehen auf alle Details und Anführung aller nötigen mathematischen Berechnungen eine Beschreibung der elektrotechnisch wichtigen Erscheinungen und deren Messung. Dadurch, dass von den Grundbegriffen und Grundgesetzen der Elektrizität ausgegangen, alle Maasseinheiten genau erklärt und berechnet, dann erst zu schwierigere Probleme herangegangen wird, stellt das Werk einen auch zum Selbststudium sehr wohl geeigneten, systematischen Lehrgang dar. Die gebräuchlichsten Apparate sind nicht nur beschrieben, sondern kritisch beleuchtet, so dass der Ingenieur etc. sich über die Vor- und Nachteile eines jeden eingehend informieren kann.

Über den noch im Laufe dieses Jahres erscheinenden zweiten Teil behalten wir uns vor, wieder zu berichten. —W.—

Clarence Paul Feldmann, Ingenieur etc. Wirkungsweise, Prüfung und Berechnung der Wechselstrom-Transformatoren. Für die Praxis bearbeitet. Erster Teil. Mit 103 Abbildungen. (Leipzig, Verlag von Oscar Leiner, 1894. Preis M. 6.—.)

Auch dieses Werk, welches den Transformator nicht an der Hand theoretischer Betrachtungen, sondern in Bezug auf die Anforderungen des praktischen Betriebes betrachtet, geht in dogmatischer Weise von einfachen Überlegungen zu komplizierteren und schwierigeren Fällen über und erfüllt seine Aufgabe, eine Hilfe für die Praxis zu sein, vollkommen. In einfacher, leicht verständlicher Diktion sind zunächst der Begriff des magnetischen Feldes, die Grundgesetze der Induktion, sodann die Selbstinduktion und Kapazität im Wechselstromkreise erörtert, dann erst wird zu der Wirkungsweise und dem Wirkungsgrade der Wechselstromtransformatoren selbst übergegangen. Zahlreiche graphische Darstellungen erleichtern das Verständnis. Der bis jetzt vorliegende erste Teil lässt bereits erkennen, dass das ganze Werk eine wertvolle Bereicherung der Bibliothek des Praktikers sein wird. —W.—

Bruno Kerl, Probierbuch. Kurzgefasste Anleitung zur dokimastischen Untersuchung von Erzen, Hütten- und anderen Kunstprodukten, mit Ausschluss derer des Eisens auf trockenem und nassem Wege. 2. vervollständigte Auflage. (84 Holzschnitte.) Verlag von Arthur Felix, Leipzig. 1894. (Preis M. 7,—).

Das vorliegende Buch, ein dem Hüttentechniker sehr bekanntes Werk, ist in zweiter Auflage erschienen und hat seinen vielen Vorzügen noch einige neue hinzugefügt. Die erst in den achtziger Jahren zur rechten Ausbildung gelangten elektrochemischen Bestimmungsmethoden der Metalle haben den Vorteil vor vielen andern gewichtsanalytischen Methoden, dass sie äusserst einfach, dabei ohne viel Arbeit und doch verhältnismässig rasch auszuführen sind. Diesen Methoden wurde in der neuen Auflage der ihnen gebührende Platz eingeräumt, und sowohl im allgemeinen wie im speziellen Teil des Buches findet sich das für die praktische Ausführung wissenswerte angegeben. Ebenso wurde in jeder andern Hinsicht das Buch vervollkommnet und auf die Höhe der wissenschaftlichen und technischen Fortschritte gestellt. Durch eine Fülle von Litteraturangaben, die bis in die allerneueste Zeit vervollständigt wurden, ist dem Wunsche vieler, die Originalarbeiten kennen zu lernen, aufs beste Rechnung getragen. Mit der Vollständigkeit des Materials, das in äusserst gedrängter, aber ungemein klarer Form gegeben ist, vereinigt das Werk zugleich die Kürze eines Leitfadens und ist daher sowohl dem Probierer ein unentbehrliches Nachschlagebuch, als auch dem Studierenden eine vortreffliche Anleitung.

Eine Empfehlung dieses ausgezeichneten Werkchens ist wahrlich nicht nötig, denn dasselbe empfiehlt sich von selbst.

Allgemeines.

Bleichen durch Elektrizität. Wie aus Greiffenberg gemeldet wird, verwendet die dortige Firma Keferstein jetzt die Elektrizität in ihrem Bleichereibetrieb.

Elektrolytische Fabrik bei Osternienburg. Von den deutschen Solvay-Werken zu Bernburg wird die Anlage einer elektrolytischen Fabrik bei Osternienburg geplant, welche Ätzalkalien, Chlor und Chlorate herstellen soll. Der Gemeindevorstand zu Osternienburg, wie die angrenzenden Ackerbesitzer haben indes gegen die Anlage Einspruch erhoben. Sie machen geltend, durch entweichende Gase und Flugasche werde die Feldmark zum grössten Teile vernichtet bezw. verwüstet werden.

Elektrochemische Industrie in Österreich. Zum Zwecke der elektrolytischen Darstellung von Chlor und Ätznatron nach den Patenten des Generaldirektors Kellner in Hallein bei Salzburg hat sich vor einigen Tagen in Wien ein „Konsortium für elektrochemische Industrie" gebildet. Die neue Gesellschaft beabsichtigt, in Golling bei Hallein eine grosse Fabrikanlage zur Darstellung von Chlorkalk und Soda nach dem Kellner'schen Verfahren einzurichten. Der Bau der Fabrik wird soeben in Angriff genommen. Zu dieser Fabrikanlage steht eine bedeutende Wasserkraft zur Verfügung, welcher zunächst 2000 PS entnommen werden sollen. Das Rohmaterial kann leicht und billig von der nahen Salinenstadt Hallein bezogen werden, während der Kalk in bester Qualität und in riesigen Mengen aus dem umliegenden Gebirge der nördlichen Kalkalpen zu beschaffen ist. Die Lage der neuen elektrochemischen Fabrik ist sonach eine recht günstige.

Elektrisches Gerben von Humy. Die rohen Häute werden im Einschnitte einer senkrecht aufgestellten Welle so befestigt, dass sie sich um dieselben zu einem Cylinder aufwickeln, dessen Umfang an einer Anzahl langer, im Kreis ebenfalls senkrecht angebrachter Rollen schleift. Die Rollen führen den Strom zu, während er

durch eine auf den Häuten liegende kreisförmige Platte, durch welche die Welle isoliert hindurchtritt, diese wieder verlässt. Ein selbstthätiger Mechanismus lässt die Welle abwechselnd sich in dem einen und dem entgegengesetzten Sinne drehen und das dadurch bewirkte Kneten soll das Eindringen des Tannins in die Häute und die Aufnahme der Stoffe, welche ihr Gewicht zu erhöhen bestimmt sind, sehr erleichtern.
(El. Anz. 1894. 1074.)

Patent-Übersicht.

Deutsche Patente.

Anmeldungen.

Kl. 21. C. 4918. Füllmasse für Braunsteinelemente. Chemnitzer Haustelegraphen-, Telephon- und Blitzableiter Bauanstalt A. A. Thranitz in Chemnitz. — Vom 20. Januar 1894.

Kl. 21. L. 8435. Ausführungsform, der durch Patent 19026 geschützten elektrischen Sammler. Leopold Lambotte in Brüssel — Vom 1. November 1893.

Kl. 21. Sch. 9077. Verfahren zur Herstellung von Elektroden für elektrische Kraftsammler. Akkumulatoren-Werke Hirschwald, Schäfer & Heinemann in Berlin S W., Lindenstr. 69 — Vom 17. August 1893.

Kl. 21. W. 9798. Neuerung an galvanischen Elementen. William Walker jun in Birmingham, Frank Richard Wilkens in Handsworth und Jabez Louas in Smethwick, England. — Vom 14. Februar 1894.

Kl. 40. F. 7491. Verfahren zur Entsilberung von Werkblei und zur Gewinnung von Raffinatblei und Chlor. Foreign Chemical & Elektrolytic Syndicate, Limited in London. — Vom 10. April 1894.

Kl. 75. K. 10932. Verfahren zur gleichzeitigen elektrolytischen Gewinnung von Chlor, Natrumhydroxyd und Ammoniak. Dr. Carl Kellner, Wien IX. — Vom 13. Juli 1893.

Kl. 75. S. 7683. Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse mit Quecksilber-Kathode. Alf Sinding-Larsen, Christiania, Norwegen. — Vom 15. Dezember 1893.

Erteilungen.

Kl. 8. No. 77128. Elektrodensystem zur Zerlegung von Salzlösungen für Bleichflüssigkeiten. Dr. C. Kellner in Wien IX — Vom 23. September 1893 ab.

Kl. 21. No. 77367. Neuerung an gitterförmigen Elektroden. E. P. Usher, Grafton, Worcester, Mass., V.St A. — Vom 16. August 1892 ab.

Kl. 40. No. 77125. Elektrischer Schmelz- und Reduktionsofen. G. Urbanitzky, K. K. Ingenieur und A. Fellner in Linz. — Vom 31. August 1893 ab.

Kl. 40. 77127. Vorbereitung zinkischen Rohmateriale zur Elektrolyse. G. Nahnsen in Köln a. Rh — Vom 15. September 1893 ab.

Kl. 75. No. 77349. Regulirvorrichtung für den Ablauf der Zersetzungsprodukte aus elektrolytischen Apparaten. — Th Craney, Bay-City, Michigan, V.St.A. — Vom 9. Mai 1893 ab.

Löschungen.

Kl. 21. No. 30041. Neuerung an primären und sekundären Voltaischen Batterien

Kl. 21. No. 37739. Neuerung an primären und sekundären Voltaischen Battorien; Zusatz zum Patent No 30041.

Kl. 21. No. 38306. Neuerung an primären und sekundären Voltaischen Batterien, 2. Zusatz zum Patent No 30041.

Kl. 21. No. 75026. Stromwender für elektrische Maschinen mit auf verschiedenen Teiltrommeln befindlichen Abgabeschienen.

Kl. 40. No. 49632. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink oder Zinn unter Anwendung einer Zinkat- bezw. Stannatlösung.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21. No. 28561. Galvanisches Element mit gemeinschaftlichem Boden für Thonzelle und Glas und im Boden gelagerten Ableitungsröhren für die Erregerflüssigkeiten. Albert Stock in M. Gladbach. — Vom 16. Juli 1894. St. 863.

Kl. 21. No. 28640. Zinkcylinder für galvanische Elemente mit herausgeschnittenem und umgebogenem Ableiter. Dr. Albert Lessing in Nürnberg. — Vom 14. Juli 1894. L. 1555.

Kl. 21. No. 29018. Elektromagnet mit konzentrisch drehbar gelagertem polarisirtem Anker. Cäsar Voigt in Berlin S.W., Krausenstr. 69 Vom 29. Juni 1894. V. 436.

Ausländische Patente.

Amerika.

No. 522479. Elektrode für Sekundärbatterien — William Morrison, Des Moines, Jowa übertragen auf die American Battery Company, Chicago. Angem. am 25. April 1892.

No. 522559. Galvanische Batterie. — Franz Fullner, Chicago. Angemeldet am 28. August 1893.

No. 522614. Elektrolytisches Diaphragma. — Isaiah L. Roberts, Brooklyn, N.-Y. Angemeldet am 10. Februar 1893.

No. 522615. Elektrolytischer Apparat. — Isaiah L. Roberts, Brooklyn, N.Y. Angemeldet am 19. August 1893.

No. 522616. Verfahren zur elektrolytischen Zersetzung von Salzen. — Isaiah L. Roberts, Brooklyn, N.Y.

No. 522618. Apparat zur Elektrolyse von Salzen. — Isaiah L. Roberts, Brooklyn, N.Y. Angemeldet am 4. Oktober 1892.

No. 522619. Elektrolytischer Zersetzungsbehälter. — Isaiah L. Roberts, Brooklyn, N.Y. Angem. am 25. November 1891.

No. 522836. Galvanische Batterie. — Louis F. Johnson, Poughkeepsee, N.Y. Angem. am 7. April 1894.

No. 522839. Elektrolytischer Apparat. — Oscar Knöfler, Charlottenburg.

No. 522983. Galvanische Batterie. — Gardner Hewett, New York, übertragen auf Wm. Heaton Longsdorf, New York. Angem. am 19. September 1893.

No. 523026. Diaphragma für elektrolytische Zellen. — Charles N. Waite, Rumford. Angem. am 12. August 1893.

No. 523055. Verfahren zur Herstellung von Elektroden. — William L. Silvey, Dayton, Ohio. Angem. am 9. September 1892.

No. 523099. Verfahren und Apparat für Elektroplattirung. — Clarence M. Babher, Cleveland Ohio. Angem. am 5. Januar 1893.

No. 523689. Verfahren zur Herstellung von Sekundärbatterie-Platten. — William L. Silvey Dayton, Ohio. Angem. am 22. September 1892.

No. 523758. Galvanische Batterie. — Charles E. Buell, North Plainfield, N. J. Angem. am 24. Dezember 1892.

No. Galvanisches Element. — Albrecht Heil, Caunsbach, Deutschland. Angem. am 27. September 1893.

No. 523049. Verfahren zur Herstellung versteifter Verbindungsstücke für Sekundärbatterie-Platten. — William L. Silvey, Dayton, Ohio. Angem. am 28. August 1893.

England.

No. 14327. Neuerung in der Herstellung von Aluminium und Aluminiumlegierungen und der elektrischen Niederschlagung derselben. — Alfred Francis Bilderbick Gomess in London.

No. 14509. Neuerung an elektrischen Stromreglern. — Herbert Vivian Kesson in London.

No. 14536. Neuerung in Apparaten zum Erhitzen und Schweissen mittelst Elektrizität. — Charles Frederick Parkinson und Walter Gatwood in Manchester.

No. 14634. Galvanische Batterie. — Charles Edward Buell in Glasgow.

No. 14642. Elektrische Batterie. — Victor Isidore Feeny in London. (Fred Duhero und Peter Mohrdick, V.St.A.)

No. 14689. Neuerung in Sekundär-Batterieen. Francis Tallack, Francis William Tallack und Louis Hendle, London.

No. 14769. Neuerung an Apparaten zur Erzeugung schwefeliger Säure mittelst des elektrischen Stromes. — Richard William Hill in London.

No. 14847. Neuerung an den Vorrichtungen zur Aufspeicherung elektrischer Energie. — John Evelyn Liardet, London.

No. 14858. Reinigung des Saccharinsaftes durch Elektrolyse. — James Yate Johnson in London. (Emile Javaux, Charles François Gallois und François Dupont, Frankreich.)

No. 14987. Neuerung in der Ausscheidung von Aetzkalien aus den Lösungen, die durch Elektrolyse von Alkalisalzen erhalten worden sind. — William Lloyd Wise, London. (Solvay & Co., Belgien.)

No. 14988. Elektrolytische Platte. — William Lloyd Wise, London. (Ernest Solvay, Belgien.)

No. 15876. Neuerung an Diaphragmen für elektrolytische Zwecke. — Martin Kiliani, Carl Suter und Elektrochemische Werke, Gesellschaft mit beschränkter Haftung in London.

No. 15632. Neuerung in dem Verfahren zur Erhitzung von Tiegeln mittels Elektrizität — Adam Charles Girard und Ernest Augusto, Georges Street in London.

No. 15712. Neuerung an Voltaischen Zellen oder Batterien — Donald Barns Morison in London.

No. 15920. Neuerung an Primärbatterien. — George Herbert Reid in London.

No. 16002. Apparat zur Reinigung von Metall durch Eletrolyse. — Henry Alonzo House, Henry Alonzo House jun. und Robert Rintoul Symon in London.

No. 16100. Apparat zur Elektrolyse von alkalischen Chloriden und anderen Salzen. — Henry Auer und Ferdinand Hurter in London.

No. 16105. Neuerung in der elektrischen Fällung von Zink und anderen Metallen. — Rich. Heathfield und William Stepney Rawson in London.

No. 16145. Neuerung in der Elektrolyse. — Cornelius Hessel in London.

No. 16162. Neuerung an Akkumulatoren — Morice Engel in London.

Frankreich.

No. 230422. Neuerung an Planté-Akkumulatoren; Zusatz zum Patente vom 29. Mai 1893. — Blot. Vom 27. März 1894.

No. 330589. Neuerung an Akkumulatoren; Zusatz zum Patente vom 16. Juni 1893. — Dujardin. Vom 27. März 1894.

No. 237121. Herstellung galvanischer Umhüllungen. — Genin, Villon und Malvezin. Vom 17. März 1894.

No. 237186. Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure und Metallen durch Elektrolyse von geschmolzenen Nitraten. — Darling und Forest. Vom 20. März 1894.

No. 237211. Elektroden aus einem Stück mit grosser Oberfläche für Akkumulatoren und Verfahren zu ihrer Herstellung. — de Eicken und Dehry (dame). Vom 21. März 1894.

No. 237350. Verfahren und Herstellung von verdichtetem Kupfer oder anderen Metallen auf elektrolytischem Wege. — Société de Culvres de France. Vom 27. März 1894.

No. 237419. Verfahren und Apparat zur Herstellung vom reinem Aluminium. — Solor und Pilliet. Vom 30. März 1894.

No. 237439. Thermoelektrische Säule. — Halphen. Vom 31. März 189 .

No. 237464. Neuerung an Sekundärbatterien oder Akkumulatoren. — Société dite: The Elektric Exploitation Compegny Limited. Vom 2. April 1894.

No. 237606. Elektrische Batterie für Hausbeleuchtung. — Chulaux. Vom 7. April 1894.

No. 237669. Elektrodenplatten mit freier Ausdehnung für Akkumulatoren. — Société de Construktion mécanique et electrique du Nord. Vom 10. April 1894.

(Aufgestellt durch das Patent- und technische Bureau von C. Gronert in Berlin.)

H. Fischer, Verlag, Berlin W., Steglitzerstr. 49. — Druck von A. Seydel & Cie., Berlin C., Neue Friedrichstr. 48.

Elektrochemische Zeitschrift.

Heft 8. 1894.

Elektrolytische Bestimmung der Halogene.

(I. Mittheilung.)

Von

G. Vortmann.

Während für die Bestimmung und Trennung der Metalle auf elektrolytischem Wege viele Methoden ausgearbeitet worden sind, lag bisher noch kein Verfahren vor, welches die Bestimmung eines der nichtmetallischen Elemente ermöglicht hätte. Wohl haben Luckow[1]) und Ed. Whitefield[2]) empfohlen, die Halogene auf indirektem Wege durch Elektrolyse der Silberverbindungen und Wägung des abgeschiedenen Silbers quantitativ zu bestimmen, aber diese Methode bietet, sowohl was Ersparnis an Zeit und Arbeit, als auch was Genauigkeit anbetrifft, vor der direkten Wägung der Silberhalogenverbindungen keine Vorteile.

Schon vor längerer Zeit war ich bemüht, die Halogene dadurch elektrolytisch zu bestimmen, dass ich als Anode ein Silberblech anwandte, welches das Halogen unter Bildung von Halogensilber aufnehmen sollte. Es bildete sich allerdings die erwartete Silberverbindung. dieselbe haftete jedoch nicht genügend fest an der Elektrode und löste sich grösstenteils in Form käsiger Flocken ab. Erst vor kurzem gelang es mir durch Anwendung alkalischer Lösungen die Halogene derart mit dem Silber zu vereinigen, dass das Halogensilber eine dichte Masse bildete und auch beim Abspülen und Trocknen der Elektrode sich nicht ablöste.

Es lassen sich auf diese Weise Chlor, Brom und Jod quantitativ bestimmen. Ich will zunächst die Bestimmung des Jods beschreiben und einige Beleganalysen anführen, durch welche die Brauchbarkeit der Methode bewiesen wird.

Die Lösung des Jodids (ich wandte Jodkalium an) in Wasser wird mit einigen Grammen Seignettesalz, dann mit 10—20 cm³ zehnprozentiger Natronlauge versetzt. Die Flüssigkeit, deren Gesamtvolum 100—150 cm³ beträgt, befinde sich entweder in einer Krystallisierschale oder in einer Platinschale; im ersteren Falle wendet man als Kathode ein rundes Platinblech von etwa 5 cm Durchmesser an, im letzteren Falle dient die Schale selbst als Kathode. Als Anode verwende man eine runde Scheibe (5 cm Durchmesser) aus chemisch reinem Silberblech oder auch aus Feinsilber; in einigen Fällen benützte ich auch eine ebenso grosse, galvanisch mit Silber überzogene Platinscheibe. Zur Zersetzung genügt eine einzige Akkumulatorzelle; die elektromotorische Kraft betrug also etwa zwei Volt; die während der Elektrolyse gemessene Stromstärke entsprach 0·03—0·07 Ampère. Sowie der Strom geschlossen wird, bedeckt sich die Anode mit einer dünnen, zitronengelben Schicht von Jodsilber. Die Elektrolyse ist beendigt, wenn in einer Probe der Flüssigkeit kein Jod mehr nachweisbar ist. Besser aber ist es, nach Verlauf einiger Stunden die mit Jodsilber bedeckte Anode durch eine neue Anode zu ersetzen und die Elektrolyse so lange fortzuführen, bis diese keine Gewichtszunahme mehr zeigt. Beträgt die Jodmenge mehr als 0·2 g, so ist das Auswechseln der Anode sogar notwendig, da die mit Jodsilber bedeckte Anode sonst kein Jod mehr aufzunehmen vermag. Zur Ermittelung der Gewichtszunahme der Anode hebt man diese aus der Flüssigkeit heraus, spült sie mit Wasser, dann mit Alkohol ab, trocknet sie vorsichtig über einer Bunsen'schen Gasflamme und erhitzt dann allmählich stärker, bis das Jodsilber eine dunkelrote Farbe angenommen hat. Ist das Blech der Anode dünn, so erhitzt man das Jodsilber, bis es geschmolzen ist; hierauf lässt man sie zwischen zwei Uhrgläsern*) im Exsiccator

[1]) Zeitschr. für analyt. Chemie, 1880, XIX, 11.
[2]) Amer. Chem. J., 8, 421; Berl. Ber. 1887, Ref. 176.

*) Siehe Monatshefte für Chemie, XIV, 539.

erkalten und wägt. Bei Anwendung einer Elektrode aus reinem Silber (oder eines mit Silber überzogenen Platinblechs) entspricht die Gewichtszunahme fast genau der aufgenommenen Jodmenge. Um letztere jedoch genau zu bestimmen, ist es notwendig, auch die Gewichtszunahme der Kathode zu ermitteln.

Es wird nämlich durch den galvanischen Strom eine sehr geringe Menge des Silbers von der Anode gelöst und an der Kathode niedergeschlagen. Um die Gesammtmenge des gelösten Silbers zu fällen, muss man nach Entfernung der Silberanode eine Platinelektrode in die Flüssigkeit tauchen und den Strom noch etwa eine Stunde durch letztere hindurchgehen lassen, und dann erst die Kathode waschen, trocknen und wägen. Die Gewichtszunahme der Kathode betrug bei Anwendung einer Anode aus reinem Silber, wenn die Elektrolyse über Nacht fortgesetzt wurde, 1—1·5 mg; wurde eine Anode aus Feinsilber genommen, so wog das an der Kathode gefällte Metall (in diesem Falle fast ausschliesslich Kupfer) 5—6 mg. *Die Summe der Gewichtszunahme beider Elektroden entspricht nun genau der vom Silber aufgenommenen Jodmenge.*

Was die Anode anbetrifft, so ist es das Beste, eine solche aus reinem Silber anzuwenden, weil auf einer solchen das Jodsilber am besten haftet und auch beim Waschen und Trocknen nichts verloren gehen kann. Eine Anode aus Feinsilber hat nur den einzigen Nachteil, dass sich von ihr mehr auflöst. Wendet man ein versilbertes Platinblech als Anode an, so hängt es von der Silbermenge ab, wie viel Jod man im besten Falle darauf niederschlagen kann; bei 0·7 g Silber und 0·2 g Jod blättert der Ueberzug von Jodsilber beim Auswaschen schon leicht ab. Man hat allerdings auch in diesem Falle noch keinen Verlust zu befürchten; die abgefallenen Teile lassen sich leicht auf einem Uhrglas sammeln und können nach dem Auswaschen und Trocknen ohne Verlust mittelst einer Federfahne auf die bereits getrocknete Anode übergeführt werden; durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Schmelzen des Jodsilbers erhält man einen gleichmässigen festhaftenden Ueberzug. Der Hauptnachteil des mit Silber überzogenen Platinblechs besteht aber darin, dass der Ueberzug aus Jodsilber, selbst wenn er sich auch beim Waschen nicht ablöst, doch beim Erhitzen über der Flamme mit Geknister berstet, wodurch Teilchen fortgeschleudert werden können. Das Trocknen muss daher in diesem Falle äusserst vorsichtig geschehen.

Das Erhitzen der Jodsilberschicht bis zur Dunkelrotfärbung, noch besser bis zum Schmelzen, muss aus dem Grunde vorgenommen werden, weil das Silber der Anode durch den elektrischen Strom zum Teil auch in Superoxyd verwandelt wird, welches erst in höherer Temperatur zersetzt wird. Wollte man die Anode nur bei 100—120° trocknen, so würde man ein zu hohes Resultat erhalten.

Beleganalysen.

Angewandt	Gefunden Jod	
0·2918 g	0·2233 g	76·52 %
0·2992	0·2286	76·403
0·2222	0·1697	76·372
0·1780	0·1358	76·292
0·2445	0·1870	76·482

Die Rechnung ergiebt für Jodkalium 76·427 % Jod.

Bei dieser Bestimmung des Jods ist es gleichgiltig, ob dasselbe als Jodid oder als jodsaures Salz in der Lösung enthalten ist; in beiden Fällen wird das Jod von der Silberanode aufgenommen. Der Zusatz von weinsaurem Alkali zu der Lösung ist aus dem Grunde notwendig, um die Ablösung des Jodsilbers zu verhindern. Wendet men eine Flüssigkeit an, welche ausser Jodalkali nur Natronlauge enthält, so scheidet sich das Jod allerdings auch an der Anode ab, aber geringe Teilchen des Jodsilbers lösen sich ab, wodurch die Flüssigkeit trübe wird; dasselbe geschieht, wenn an Stelle der Natronlauge eine Lösung von Natriumcarbonat angewandt wird, in letzterem Falle selbst bei Anwesenheit von weinsaurem Alkali; ist aber dieses Salz neben Natronlauge in genügender Menge vorhanden, so bleibt die Flüssigkeit während der ganzen Dauer der Elektrolyse klar.

Die benutzten Anoden lassen sich leicht regenerieren, indem man sie als Kathoden in eine Cyankaliumlösung taucht, wodurch das Jodsilber wieder reduziert wird; nach dem Abspülen mit Wasser und Abreiben des schwammig gewordenen Silbers sind sie wieder zu einer neuen Jodbestimmung brauchbar. Der Verlust an Silber beträgt 0·02 bis höchstens 0·1 g bei Jodmengen

von 0·16—0·24 g, während bei den bisher üblichen gewichts- und massanalytischen Methoden die Menge des in die „Rückstände" wandernden Silbers eine verhältnismässig weit grössere ist.

Dasselbe Verfahren, welches ich vorstehend für die Bestimmung des Jods angegeben habe, lässt sich auch zur Bestimmung des Broms und Chlors anwenden. Ich habe vorläufig festgestellt, dass sich auch diese Halogene durch Elektrolyse quantitativ einer Lösung entziehen und mit Silber vereinigen lassen, und beabsichtige ich, diese Methode zur Bestimmung der Halogene noch weiter auszuarbeiten. Es ist nicht unmöglich, dass sich dieses Verfahren auch zur Bestimmung der Halogene in vielen organischen Verbindungen eignen werde.

Über die Gehaltsbestimmungen von galvanischen Bädern.

Von

Dr. M. Krüger. (Fortsetzung.)

Das Wichtigste über Maassanalyse und Elektrolyse.

Anstatt der in vielen Fällen angewandten gewichtsanalytischen Methoden, die auf Fällung des zu bestimmenden Bestandteils einer Substanz in irgend einer günstigen Form, Abfiltrieren, Waschen, Trocknen und Wägen des erhaltenen Niederschlages beruhen, hat man für manche rasch auszuführende Analysen titrimetrische Bestimmungsmethoden zur Verfügung. Diese beruhen darauf, dass man mit einer ihrem Gehalte nach genau bestimmten, sogenannten Normallösung eine für den betreffenden Bestandteil allein zutreffende Reaktion ausführt und aus der zur Vervollständigung dieser Reaktion zugesetzten Anzahl ccm der Normallösung den Gehalt der ursprünglichen Substanz an dem betreffenden Bestandteil ausrechnet.

Hat man z. B. eine Säure zu bestimmen, so wird man diese mit Normalalkali neutralisieren und den Punkt der eben eingetretenen Neutralisation feststellen. Diesen Punkt kann man in den wenigsten Fällen, wie z. B. bei Fällungsanalysen direkt erkennen; man verwendet dann spezielle Indicatoren, die besonders scharf eintretende Färbungen veranlassen, um die Endreaktion sichtbar zu machen.

Zur Ausführung maassanalytischer Operationen benötigt man vorerst der sogenannten Normallösungen, d. s. Lösungen von einem bestimmten Gehalt an dem betreffenden Reagens, meist in der Weise hergestellt, dass man das Aequivalentgewicht desselben zum Liter auflöst. (Zehntelnormallösungen, in welchen der zehnte Teil des Aequivalentgewichtes im Liter enthalten ist).

Z. B. beträgt für Schwefelsäure H_2SO_4 das Molekulargewicht 98, das Aequivalentgewicht, da die Schwefelsäure zweibasisch ist, also 49; für Natriumhydroxyd das Molekulargewicht 40 und ebenso gross ist das Aequivalentgewicht, weil NaOH einwertig ist. Es werden also zur Herstellung einer Normalschwefelsäure 49 g reine Schwefelsäure, einer Normalnatronlauge 40 g reines Natriumhydroxyd zum Liter aufzulösen sein und dann werden auch gleiche Anzahl ccm beider Lösungen sich gegenseitig genau neutralisieren. Manche Normallösungen werden von andern Gesichtspunkten aus hergestellt, für dieselben ist dann der Wirkungswert bezüglich der damit zu titrierenden Substanz aufzustellen.

Die Bereitung der Normallösung ist in den meisten Fällen nicht mit der einfachen Auflösung des betreffenden Gewichtes der Substanz zum bestimmten Volumen abgethan, da die hierzu verwandten Substanzen nicht immer in absolut wasserfreiem Zustande oder auch nur von genau bekanntem Gehalte an wirksamer Substanz zu erhalten sind; es ist noch die sogenannte Titerstellung auszuführen, d. h. durch eine Analyse der genaue Gehalt festzustellen und eventuell eine Correktion durch Verdünnen oder Zugeben reiner Substanz vorzunehmen. Es werden daher solche, die nicht über genügende chemische Kenntnisse verfügen, am besten thun, wenn sie sich die benötigten Normallösungen direkt von chemischen Geschäften verschaffen, sie ersparen dadurch nicht blos Zeit, sondern bewahren sich in den meisten Fällen vor fehlerhaften und darum schädlich wirkenden Analysen.

An dem Beispiel der Normalschwefelsäure soll die Herstellung von Normallösungen ganz kurz erklärt werden. Wie oben gesagt, sind zur Bereitung von Normalschwefelsäure 49 g reiner Säure zum Liter zu verdünnen, so dass also 1 ccm der Lösung 0,049 g H_2SO_4 enthält. Da die Schwefelsäure aber nie 100 prozentig ist, sondern wegen ihrer hygroscopischen Eigenschaften immer einige Prozente Wasser enthält, wird man sich z. B. 60 g von derselben ab-

wiegen und diese in einem Mischzylinder auf etwa 900 ccm mit destilliertem Wasser auffüllen. Die so erhaltene Säure ist nun sicher zu konzentriert, man bestimmt ihren genauen Gehalt an H_2SO_4 durch Titration mit einer genau abgewogenen Menge reinsten, durch Glühen von Natriumbikarbonat erhaltenen, kohlensauren Natriums. Dies führt man in der Weise aus, dass man eine Menge bis zu 1 g des geglühten Karbonats (genau auf der Analysenwage gewogen) in 30 ccm Wasser auflöst, einige Tropfen Methylorangelösung als Indicator zugiebt und nun aus einer in $^1/_{10}$ ccm geteilten Glashahnbürette solange von der Schwefelsäure unter fleissigem Umrühren zufliessen lässt, bis die vorher durch das Methylorange etwas gelb gefärbte Lösung eben eine rosa Färbung annimmt. Aus der Menge der hierzu verbrauchten Schwefelsäure und dem Gewichte des kohlensauren Natrons kann man mit Hilfe einer Proportion den Gehalt von H_2SO_4 berechnen und weiters bestimmen, auf wieviel ccm die Säure noch verdünnt werden muss, damit sie normal wird.

Es entsprechen nämlich 1 Mol = 106 Tl. Na_2CO_3 (kohlens. Natron) 1 Mol = 98 Tl. H_2SO_4, und wenn die angewandte Menge kohlensaures Natron 1,0235 g betrug, so ergiebt sich aus folgender Proportion x = Gewicht der zur Neutralisation erforderlichen Schwefelsäure.

$$Na_2CO_3 : H_2SO_4 = g\ Na_2CO_3 : g\ H_2SO_4$$
$$106 : 98 = 1{,}0235 : x$$
$$x = 1{,}0235 \cdot 98 : 106$$
$$= 0{,}9462\ g\ H_2SO_4$$

Wurden nun zur Neutralisation 18,6 ccm aus der Bürette auslaufen gelassen, so enthält 1 ccm $0{,}9462 : 18{,}6 = 0{,}05088$ g H_2SO_4.

An verdünnter Schwefelsäure seien noch vorhanden 880 ccm, diese enthalten also $880 \cdot 0{,}05088 = 44{,}7744$ g H_2SO_4 oder da, wie oben angegeben 1 ccm 0,049 g H_2SO_4 enthalten muss, so ist die vorhandene Menge der Schwefelsäure von 880 ccm zu verdünnen auf

$$44{,}7744 : 0{,}049 = 914\ \text{ccm}.$$

Ist diese Verdünnung vollzogen und gut umgeschüttelt, so haben wir eine Normalschwefelsäure.

Eine Normalnatronlauge können wir uns mit Hilfe dieser Normalschwefelsäure einstellen, wenn wir ein ähnliches Verfahren einschlagen. Die Bereitung der zu den Analysen nötigen Normallösungen wird in den einzelnen Kapiteln kurz angedeutet werden; ebenso wird über die Berechnung der durch die Maassanalyse gewonnenen Resultate das Genauere bei den einzelnen Bestimmungsmethoden angegeben werden.


Fig. 1.

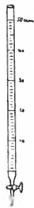

Fig. 2.



Fig. 3.

Der zur Herstellung der Normallösungen verwendete Mischzylinder ist in Fig. 1 abgebildet. Er besitzt eine Teilung meistens von 20 zu 20 ccm, doch auch von 10 zu 10 ccm, und fasst bis zur obersten Marke genau 1000 ccm.

Zum Abmessen der verbrauchten ccm der Normallösung dient eine in $^1/_{10}$ ccm geteilte Bürette, die am besten mit einem sorgsam einzufettenden Glashahn versehen ist (Fig. 2). Um aus den zu untersuchenden Flüssigkeiten ein bestimmtes Volumen entnehmen zu können, verwendet man Messpipetten, die in ganze oder zehntel ccm geteilt sind, oder Vollpipetten (Fig 3), welche bis zu einer Marke eine gewisse Anzahl ccm fassen.

Zur Ausführung elektrolytischer Fällungsmethoden der hier in Betracht kommenden Metalle erweist sich beifolgend skizzierter Apparat*) als besonders geeignet (Fig. 4). Die Fällung nimmt man in einer etwa 275 ccm fassenden Platinschale *a* vor, welche man immer bis zu einer bestimmten Höhe (1 cm unter dem Rand) auffüllt, weil man dann eine ein für alle Mal bestimmte Oberfläche der Schale hat, aus welcher mit Hilfe der jedesmal angegebenen Stromdichte bezogen auf 100 qcm (ND_{100}) die

*) Angewendet im elektrochemischen Laboratorium der technischen Hochschule in München. (v. Miller u Kilian's Lehrb d analyt. Chemie.)

zur Fällung günstigste Stromstärke berechnet werden kann. Die Platinschale *a* steht auf einem mit 3 Platinstiftchen armierten Messing-Ring und ist vermittelst der Eisenstange *c*, an welcher alle Appa-

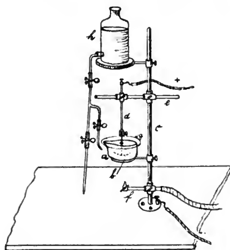


Fig. 4.

ratenteile angebracht sind, in Verbindung mit dem negativen Pol der Stromquelle. Als positiver Pol taucht in die Flüssigkeit etwa 1,5 cm vom Boden der Platinschale entfernt, eine runde Platinscheibenelektrode *b*, gebogen wie der Boden der Platinschale und mit einem Loch versehen, zum besseren Entweichen von Gasblasen. Diese ist eingeschraubt in einen beweglichen Halter *d*. der vermittelst des Ebonitstabes *e* isoliert am Stativ befestigt ist.

Um ein Verspritzen von Flüssigkeit durch bei der Elektrolyse auftretende Gasentwicklung zu verhindern, ist die Platinschale mit dem durchlochten Uhrglas *g* bedeckt.

h stellt eine Waschvorrichtung vor, welche dann in Funktion tritt, wenn die Fällflüssigkeit nach der Stromunterbrechung wieder auflösend auf das niedergeschlagene Metall einwirken würde. Es wird dann durch Einführen des kürzeren Schenkels des Hebers in die Schale und durch fortgesetztes Zu- und Ablaufenlassen (letzteres nur bis zum Rand des Niederschlages) von Wasser, während der Strom noch zirkuliert, die Lösung so stark verdünnt, bis sie nach Stromunterbrechung nicht mehr lösend einwirken kann.

Wenn man nicht mit Meidinger Elementen arbeiten will, die grosse Nachteile besitzen, so benötigt man für die Regulierung der Stromstärke Widerstandsapparate, die jedoch leicht zu verschaffen sind und in allen galvanischen Anstalten vorhanden sind. Ferners ist der Gebrauch eines Messinstrumentes, das sicher noch 0,05 bis 1,0 Amp abzulesen gestattet, sehr anzuraten. Zwar kann man durch vorheriges Einschalten eines Knallgasvoltameters sich ungefähr die zur Fällung nötige Stromstärke mit dem Widerstandsapparate einstellen, besser ist es jedoch, sobald man zur Einführung der elektrolytischen Methoden sich entschliesst, sich ein Messinstrument anzuschaffen. Als Betriebsstrom kann man direkt den Maschinenstrom verwenden, der wohl selten mehr als 5—6 Volt, mindestens aber 4 Volt hat.

Will man aber vor Zufälligkeiten sicher sein und auch die Nacht über die Analysen gehen lassen, so thut man am besten, wenn man zwei Akkumulatorenbatterieen aus je zwei hintereinandergeschalteten Akkumulatorenzellen benutzt, deren abwechselnd vorzunehmende Ladung die Maschine ganz gut nebenbei besorgen kann.

Die weiteren Details bei der Ausführung solcher elektrolytischen Bestimmungen sind bei den einzelnen Bädern angegeben. (Fortsetzung folgt.)

Dr. M. Le Blanc: Über die Grenzen der Elektrolyse.

Nach einem Vortrage, gehalten in Berlin am 6. Oktober 1894 in der Hauptsitzung der ersten Jahresversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, bearbeitet

von

Dr. Willy Bein.

Die zur Zersetzung nötige richtige elektrische Energie und die Zersetzungswärme.

Bei den ersten Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen elektrischer und chemischer Energie nahm man an, dass die in einem Elemente durch die chemischen Prozesse verloren gehende Energie ganz als elektrische wieder zu gewinnen sei. Als Maass für die chemische und somit auch für die elektrische Energie wurde die Wärmetönung der chemischen Vorgänge angesehen, und noch heute wird diese Meinung selbst von dem

französischen Forscher Berthelot*) festgehalten. Beim Daniell'schen Element, wo der chemische Vorgang in der Ersetzung des in Lösung befindlichen Kupfers durch Zink besteht, ergiebt sich die beobachtete elektromotorische Kraft zu etwa 1,08 Volt, nahezu zu demselben Wert, wie die aus der Wärmetönung berechnete. Im allgemeinen hängt aber, wie genauere theoretische und experimentelle Untersuchungen aus dem Anfang der 1880er Jahre von Helmholtz, Braun und anderen gelehrt haben, die E M. K. der Elemente von dem Temperaturkoefficienten der E. M. K. der Elemente selbst ab.

Dieselbe Energie, die für die Bildung einer Verbindung in einem Elemente nötig ist und welche der E. M. K. des Elementes entspricht, ist auch für die umgekehrte, die Zersetzungsreaktion, erforderlich. Hierbei wird die Energie einer anderen Stromquelle, welche mindestens die Grösse der Spannung, die zur dauernden Zersetzung nötig ist, besitzt, in das Element, welches in diesem Falle nur als Elektrolysier-Zelle dient, hineingeschickt.

Im allgemeinen hängt daher bei umkehrbaren Vorgängen die zur Zersetzung aufzuwendende E. M. K. von dem Temperaturkoefficienten der E. M. K. selbst ab. Die Möglichkeit des Eintritts umkehrbarer Reaktionen und die Grösse der zu ihrer Erzeugung nötigen Kräfte kann man sich klar machen durch die Vorgänge in einem Elemente, das gebildet ist aus Zink, Zinkjodid, platiniertem Platin, letzteres umgeben von einer Jodschicht.

Die Grenzen der sichtbaren Wasser-Elektrolyse in umkehrbaren Gasketten.

Die Zersetzungsvorgänge gestalten sich auch für die normalen Gas- oder Polarisations-Ketten: Wasserstoff | Wasser |, Sauerstoff, sehr einfach. Der Strom kommt hier zu Stande, indem die in den Elektroden (platiniertem Platin oder Palladium) occludierten Gase leichter befähigt sind, in den Jonenzustand überzugehen, und sich dadurch erst an den chemischen und elektrischen Umsetzungen des Elementes beteiligen können. Die Metallelektroden verhalten sich dann wie reine, allein aus Wasserstoff oder Sauerstoff bestehende Elektroden. Dass kein direkter Zusammenhang zwischen der Wärmetönung, also in diesem Falle der Bildungswärme des Wassers aus seinen Elementen und der zur Zersetzung des Wassers in Wasserstoff- und Hydroxylionen nötigen E. M. K. besteht, folgt daraus, dass bei sehr geringen Drucken nur eine sehr geringe, von Null kaum verschiedene E. M. K. zur sichtbaren Zersetzung nötig ist, während die Wärmetönung vom Druck der Gase in der Regel gar nicht abhängig ist. Umgekehrt bestimmt einzig und allein der Druck bezw. die mit demselben sich ändernde Konzentration der Jonen an bzw. in der Elektrode die E. M. K. der Gaskette. Es existiert also für die umkehrbare Wasserzersetzung, ein von dem Material der Elektroden und auch des Elektrolyten*) unabhängiger Zersetzungspunkt.

Die E. M. K. nicht umkehrbarer Polarisationsketten und die gewöhnlich eintretende sichtbare Wasserzersetzung.

Treten bei Gasketten keine rein umkehrbaren Zersetzungen ein, so existiert auch ein bestimmter, aber von dem bei reinen Gasketten verschiedener Punkt der sichtbaren Zersetzung, der auch von dem Material der Elektroden (Gold, Platin, Palladium, Kohle) und seiner äusseren Beschaffenheit abhängt. Bei Zellen, gebildet aus nicht platinierten Platin-Elektroden, die von Luft umgeben sind, mit ein wenig Schwefelsäure enthaltendem Wasser als Elektrolyten ist eine viel höhere Zersetzungsspannung: ca. 1,70 Volt statt 1,075 Volt bei reinen Gasketten zur dauernden Zersetzung nötig. Steigert man die E. M. K. allmählich von Null bis auf einen bestimmten Wert, so entspricht jedem Zuwachs der E. M. K. ein kurz andauernder Ladungsstrom (gemessen durch einen momentanen Ausschlag eines empfindlichen Galvanometers). Das Galvanometer kehrt aber nicht in seine Ruhelage zurück, da ein minimaler Strom bestehen bleibt, der gerade so viel Gas an den Elektroden angehäuft hält, dass die E. M. K. der entstehenden Polarisations-Kette der angewandten äusseren E. M. K. das Gleichgewicht hält, und welcher das durch Diffusion aus der Umgebung der Elektroden, die bei diesen Ketten die Gase sehr verschieden festhalten, fortgeführte Gas immer wieder ersetzt. Zum sichtbaren Entweichen des Gases in Blasenform ist eine grosse Arbeitsleistung nötig, die von der äusseren Beschaffenheit der Elektroden abhängt. Es hängt der Zersetzungspunkt von der Schnelligkeit der mit einer

*) s. a. diese Zeitschrift 1894. 3. 50.

*) Siehe weiter unten.

bestimmten E. M. K. zu erreichenden Konzentration der Gase und dem Bestehenbleiben eines Gleichgewichtszustandes zwischen den in der Flüssigkeit und den Elektroden gelösten Gasmengen ab. Erst bei Vermeidung der störenden Diffusionserscheinungen infolge der Fortführung der Gase von den Elektroden erhält man scharf markierte Zersetzungspunkte, die ebenso wie die Siedepunkte (Siedeverzüge), wie oben geschildert, von äusserlichen Zufälligkeiten abhängen.

Die Berechnung des Zersetzungspunktes ist in diesen Fällen nicht ausführbar, weil man dazu des Temperaturkoefficienten der E. M. K. bedarf, der von der Aenderung der Konzentration der Gase mit der Temperatur, die für jeden Fall je nach der äusseren Anordnung verschieden sein muss, abhängt.

Die Unabhängigkeit der Wasserzersetzungs- und der Polarisationsspannung von der Natur des Elektrolyten bei umkehrbaren Gasketten.

Die E. M. K. der reinen Gaskette: Wasserstoff | Wasser bzw. Elektrolyt | Sauerstoff zwischen umkehrbaren „Gaselektroden" ist unabhängig von der Natur des Elektrolyten. Die gesamte zur Zersetzung nötige Spannung setzt sich zusammen für Säuren, Gasen und Salze aus dem Potentialsprung an der Wasserstoff- und dem an der Sauerstoffelektrode, da die positiven und negativen Jonen in der Lösung unabhängig von einander sind. Der Potentialsprung hängt ab von der Konzentration der Wasserstoff- und der Hydroxylionen an den betreffenden Elektroden, und entspricht der zur Ausscheidung der betreffenden Jonen mindestens nötigen Spannung. Jede wässrige Lösung enthält neben den Jonen des Salzes auch Wasserstoff und Hydroxylionen, wenn auch in sehr geringer Zahl. Das Produkt der letzteren muss nach dem chemischen Massenwirkungsgesetz stets konstant bleiben. Werden also durch sichtbare Zersetzung einige dieser Wasserstoff- und Hydroxylionen aus der Lösung entfernt, indem dieselben sich unter Abgabe ihrer Elektrizität an die Elektroden zu Wasserstoff, Wasser und Sauerstoff-Molekülen vereinigen, so müssen wiederum neue Jonen aus dem Wasser sich bilden. Der Vorgang ist derselbe, gleichgiltig welche Jonen (K, Na, SO_4, Cl. etc.) sonst noch in Lösung vorhanden sind, als ob reines Wasser zersetzt wird. Es wird daher auch der Wert der Spannung für die sichtbare Wasserzersetzung konstant sein, wenn auch sich die Einzelpotentiale an den Elektroden verändern werden, vorausgesetzt, dass die Elektroden nicht von dem angewandten Elektrolyt angegriffen werden, oder dass keine sekundären Ausscheidungen eintreten.

Für die zur Zersetzung nötige E. M. K. spielen nicht die durch den Strom transportierten, die Leitung bedingenden Jonen (z. B. Na u. SO_4) die Hauptrolle, sondern die an den Elektroden sich wirklich abscheidenden (H, Cl, O).

An der Elektrode geht der Vorgang vor sich, der am leichtesten geschehen kann — man kann sagen: das Wasser wird bei diesem Vorgange primär zersetzt). — Das ist die Abscheidung der Hydroxyl- und Wasserstoffionen bei allen das Wasser zersetzenden Metallen bezw. sich durch Wasserstoffentwickelung in Säuren lösenden Metallen (K, Na, Al, Zn), die eine grössere Tendenz als der Wasserstoff zeigen, in den Jonenzustand unter Annahme elektrischer Ladungen überzugehen, die also eine grössere Lösungsfähigkeit als der Wasserstoff besitzen. Nimmt man an, dass bei Elektrolyse von Kaliumsulfat erst das Kalium sich abscheidet und dann secundär auf das Wasser einwirkt, so kompliziert man durch Einführung von secundären Vorgängen den Prozess der Elektrolyse und müsste auch die bei den secundären Wirkungen stets eintretenden Arbeitsverluste in Rechnung ziehen.

Auch für andere Gasketten, in denen z. B. Chlor als Gaselektrode verwendet wird, gilt der Satz von der Abhängigkeit der mindestens zur sichtbaren Zersetzung nötigen Spannung, von der Jonen-Konzentration des Gases an den Elektroden und von der Unabhängigkeit der Zusammensetzung des Elektrolyten. Man kann auch Ketten herstellen, bei denen dieselben Gase an den Elektroden unter verschiedenem Druck, was ja verschiedener Konzentration entspricht, stehen. In diesen Ketten fliesst der Strom von der Elektrode höherer zu derjenigen niederer Konzentration.

Zersetzungspunkte bei der umkehrbaren Elektrolyse von Schwermetallen.

Ganz anders verläuft die Elektrolyse für Salze solcher Metalle, die das Wasser nicht zersetzen, wie Cu, Ag, Au, die vielmehr durch Wasserstoffionen aus ihren Lösungen abgeschieden werden.

Kommen die gleichzeitig in Lösung (freilich nur in geringer Zahl) befindlichen Wasserstoff- und Kupferionen an die Elektrode, so werden nur die Kupferionen bei der für gewöhnlich angewandten Stromdichte ihre Ladung abgeben wegen ihrer grösseren Neigung zur Molekülbildung, das heisst, weil die zur sichtbaren Abscheidung des Metalles nötige E. M. K. kleiner ist, als die zur Wasserzersetzung. Die Wasserstoffionen (dasselbe gilt auch für andere Gase) werden in Lösung bleiben und nicht an die umgebende Luft abgegeben werden.

Dieses grundsätzlich verschiedene Verhalten der beiden Klassen der Elektrolyten ist für Wissenschaft und Praxis von der grössten Bedeutung. Die zur sichtbaren Zersetzung und Abscheidung nötige E. M. K. für die Metallsalze ist, gleichgiltig aus welchem Material die Elektroden bestehen, gleich dem messbaren Potential, das die reinen Metalle gegen die Lösung eines ihrer Salze zeigen. Es genügen schon sehr geringe Metallmengen ($^1/_{1000}$ bis $^1/_{10000}$ Gewichtsteile eines unedleren Metalles in Quecksilber[1])) infolge der enormen Elektrizitätsmengen, die die einzelnen Jonen mit sich führen, an einer (Quecksilber-) Elektrode das Potential des reinen Metalles zu geben. Die Zersetzungsspannung ist daher nur in sehr geringem Grade von der Konzentration des Metalles abhängig. Nur wenn Spuren eines Metalles abgeschieden sind, lässt sich eine Aenderung der Zersetzungsspannung und daher der „Konzentration“[2]) des Metalles wahrscheinlich machen. Wir beobachten nämlich auch bei Metallsalzen (Elektrolyse von Cadmiumsalzen) einen bald aufhörenden Ladestrom, der die Abscheidung von chemisch nicht nachweisbaren Metallmengen auf der Elektrode bei einer allmählich von Null bis zur sichtbaren Zersetzungsspannung steigenden E. M. K. anzeigt, so dass also das Metall in solchen geringeren Konzentrationszuständen existieren kann, die dieser Zersetzungsspannung entsprechen. Bei sichtbarer Zersetzung erhalten wir aber immer nur das Potential des massiven Metalles.

[1]) Ein Metall ist edler als ein anderes, wenn es eine geringere Tendenz zur Jonenbildung, eine geringere Lösungstendenz besitzt, also leichter unter Verlust seiner elektrischen Ladung aus der Lösung wo es sich im Jonenzustand befindet, sich unter Molekularbildung als Metall abscheidet.

[2]) An und für sich besitzen feste Körper nur eine Konzentration und zwar die maximale, die ein Körper erreichen kann.

Trennung der Metalle infolge der Verschiedenheit ihrer Zersetzungswerte.

Der Anfangspunkt der dauernden, sichtbaren Zersetzung ist für die meisten Metalle infolge ihrer verschiedenen Tendenz aus dem Jonenzustand in dem Molekularzustand, der dem massiven Metall zukommt, überzugeben, verschieden. Durch stufenweises Verstärken der E. M. K. gelingt es, aus einem Gemisch die verschiedenen Metalle quantitativ nach einander abzuscheiden. Aus einem Gemisch von Kupfer und Cadmium wird zuerst alles Kupfer quantitativ bei einer bestimmten Spannung abgeschieden, die zum Schluss ein wenig zu steigern ist. Dann hört der Strom auf, wenn nicht die Spannung weiter bis zur Zersetzungsspannung des Cadmiums gesteigert wird. Eine Anzahl Trennungen, die bisher nicht ausgeführt werden konnten, weil man nur den Einfluss der Stromdichtigkeit berücksichtigte, werden auf diesem Wege durchführbar.

Alle diese Errungenschaften sind auf Grundlage der Anschauungsweise der elektrolytischen Dissociationstheorie gewonnen worden.

Referate.

Quantitative Analyse durch Elektrolyse. (XI. Abh.) Alex. Classen. (Ber. d. d. chem. Ges. 1894. 27. 14. 2060.)

1. Über das Messen der Stromstärke.

Hierzu ist, wie Verfasser schon früher*) bemerkt hat, das Knallgasvoltameter vollständig ungeeignet, da die Spannung, welche das Instrument für sich verlangt, grösser sein kann, als die des Versuches; auch müssen bei vergleichenden Angaben (bei Strommessung ohne Einschaltung der Zelle) die Voltameter stets mit Schwefelsäure von gleicher Konzentration beschickt sein, und die Platinelektroden gleiche Form und gleichen Abstand besitzen. Parallelversuche mit 2 verschiedenen Apparaten ergaben Differenzen bis zu 25 pCt und mehr. Die Messung vor Einschaltung der Zersetzungszelle ist als unzweckmässig zu bezeichnen, da hierdurch das Arbeiten nach den Angaben Anderer erschwert ist. Es soll vielmehr die Messung unter gleichzeitiger Einschaltung der Zersetzungszelle in den Stromkreis geschehen. Verfasser schlägt, um Irrtümer und Verwirrungen zu vermeiden vor, in Zukunft die Stromdichte ND_{100} d. h. bezogen auf 100 qcm. Elektrodenoberfläche und die Spannung anzugeben. Hierdurch kann eine bestimmte Methode dann für jede Elektrodenoberfläche angewandet werden. Es liegen derartige Angaben bereits von verschiedenen Autoren vor. (v. Miller u. Kiliani, Classen, Oertel.)

*) Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse 3. Aufl. S. 53.

Verfasser berichtet sodann über die von Hrn Engelmann ausgeführten Versuche über den Widerstand und die Polarisation einiger Metallsalzlösungen während des Prozesses der quantitativen Abscheidung.

Um die erhaltenen Angaben zu Vergleichen verwerten zu können, wurden gleich geformte Platinschalen, gleiche Flüssigkeitsmengen, gleiche Anodenstellungen eingehalten. Fig. 5 zeigt die Anordnung des Versuches. Den Strom lieferte die Akkumulatorenbatterie B, eingeschaltet sind Ampèremeter A und Widerstandskasten W. Während der Elektrolyse wurde die Wheatstone'sche Brücke $C-D$ bei a ausgeschaltet, und bei der Widerstandsmessung, die Akkumulatoren bei a_1. Zur Ermittlung der Klemmenspannung dient das mit der Platinschale in Verbindung gesetzte Voltmeter V.

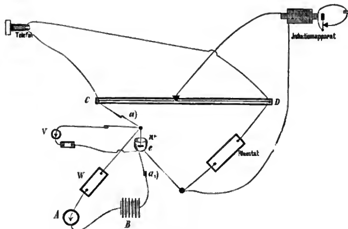


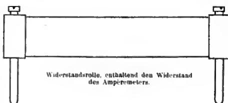
Fig. 5.

Die Versuche wurden vorgenommen mit Kupfer als oxalsaures Ammoniumdoppelsalz (Methode Classen) und in salpetersaurer Lösung (Methode Luckow); ferner mit Nickel als Nickelammoniumoxalat (Methode Classen); mit Zink als Zinkammoniumoxalat in weinsaurer Lösung (Methode Classen); Blei aus salpetersaurer Lösung (Methode Luckow); Silber in cyankalischer Lösung (Methode Luckow); Kadmium ebenfalls in cyankalischer Lösung (Methode Beilstein), Kupfer und Quecksilber in cyankalischer Lösung. Die Versuche bewiesen u. A., dass die Widerstände der Elektrolyten in Cyankaliumlösungen grösser sind, als die in oxalsauren Salzen; ferner bestätigen sie, dass zur Ermittelung der Stromstärke in der Zelle das Messinstrument in den Stromkreis einzuschalten ist.

2. Einrichtung zum Messen der Stromstärke in mehreren Zellen mit einem einzigen Ampèremeter.

Gemeinschaftlich mit Hrn. C Rüst.

Die Einrichtung besteht in einem Stromwender (Quecksilbernäpfchen mit Kupferbügeln), welcher es ermöglicht, den Strom von 24 Elektrolysen auf das Ampèremeter umzuschalten Dieses ist so aufgestellt, dass es von jedem Punkte des Analysentisches aus beachtet werden kann. Zum Ausgleich des Widerstandes während der Strom durch das Ampèremeter geht und während dieses ausgeschaltet ist, dient eine auf einem Kupferbügel des Stromwenders befestigte Widerstandsrolle, Fig. 6, deren Widerstand gleich dem des Ampèremeters ist.



Widerstandsrolle, enthaltend den Widerstand des Ampèremeters.

Fig. 6.

3. Einrichtung zur Messung der Spannung in den Zellen mit einem einzigen Voltmeter.

Gemeinschaftlich mit Hrn. H Thomälen.

Hierzu diente das Torsionsgalvanometer. Die Einrichtung, wie die Spannung stets mittelst eines Galvanometers bei Ausführung mehrerer Versuche gleichzeitig in Verbindung mit der sonstigen Leitung des Elektrolysentisches gemessen werden kann, erhellt aus dem Schema Fig. 7. Der Rheostat wird hierbei, um nicht irrtümlicherweise die Spannung der Akkumulatoren zu messen, zwischen der Zelle und der negativen Klemme eingeschaltet Zur Ausführung der Messung ist nur die Kathode mit der Klemme der Spannungsleitung zu verbinden.

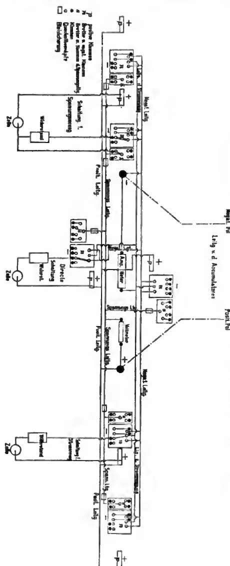


Fig. 7.

4. Angaben über Stromdichte zur quantitativen Abscheidung von Metallen und Trennungen derselben nach den vom Verf. angegebenen Methoden.

Gemeinschaftlich mit Herren Dr. Neumann, Eisenberg, Heydenreich, Scholz.

Die zu diesen Versuchen angewandten, mattierten Platinschalen haben sich gut bewährt. Die Versuche zeigten, dass in den meisten Fällen die Stromstärke in weiten Grenzen schwanken kann.

Kupfer wurde aus der Lösung des oxalsauren Ammoniumdoppelsalzes bei Gegenwart freier Oxalsäure bestimmt.

Die ND_{100} betrug 0,35—1,0 Amp.; die Elektrodenspannung 2,5 - 2,8 Volt., die Temperatur 50—60°, die Dauer der Ausfüllung 2—2½ Stunden; die Differenz zwischen angewandtem und gefundenem *Cu* 0,0001 - 0,0002 gr.

Kadmium. Die Abscheidung in dichter, glänzender Beschaffenheit gelingt durch Elektrolyse der heissen oxalsauren Lösung des Doppeloxalates. Die Auswaschung des Niederschlages geschieht ohne Stromunterbrechung.

ND_{100}=0,5—1,5 Amp. Spannung 2,75—3,4 Volt. Temperatur = 68—76°; Ausfüllungsdauer 3—3½ Stunden; angewendet 0,3—0,4 Kadmiumsulfat; gefunden 49,07 resp. 49,13 pCt. Kadmium.

Zink. Die Abscheidung erfolgt analog dem Kadmium, jedoch auf verkupferter Schale. Die Lösung wird mit Weinsäure angesäuert. Auswaschung ohne Stromunterbrechung. ND_{100} =0,5—1,0 Amp. Spannung = 3,5—4,8 Volt., Temperatur=55 - 60°. Ausfüllungsdauer 1 Stunde 50 Min. bis 2 Stunden. Angewendet: 1,8—2 gr. Zinksalz; gefunden 16,44—16,42 pCt.

Eisen. Angewendet 2,1—2,5 Mohr'sches Salz. 6—7 gr. Ammoniumoxalat. 120 ccm Flüssigkeit.

ND_{100} 0,5—1,5 Amp. (Optimum 1,5). Spannung 2,0—4,3 Volt.) Temperatur 20—65°. Ausfüllungsdauer 2 Stunden 15 Min. bis 3 Stunden 50 Minuten; gefunden 14,21—14,28 pCt. Angewendet 2,6 - 2,8 $Fe_2(C_2O_4)_3\,3\,K_2C_2O_4 + 6\,H_2O$; 6 bis 7 gr. Ammoniumoxalat.

ND_{100}=0.5—1,7; Spannung 2,4—4,25 Volt.; Temperatur 30—50°. Dauer der Ausfüllung 2 Stunden 54 Min. bis 6 Stund. 15 Min. Gefunden 11,25—11,39 pCt.

Günstigste ND_{100}=1,5 Amp. bei gewöhnlicher Temperatur.

Nickel. Nickelammoniumsulfat — Ammoniumoxalatlösung. Die Beschaffenheit des Niederschlages war am besten bei Elektrolyse in der Wärme 60—70° bei einem Strome von ND_{100} = 1 Amp.

Kobalt. Kaliumkobaltsulfat — Ammoniumoxalatlösung. Die Verhältnisse sind dieselben, wie beim Nickel.

Quecksilber. Quecksilberchlorid — Ammoniumoxalatlösung. ND_{100} = 0,2—1,0 Amp. Spannung 2,6—4,7 Volt. Temperatur 23 - 37°. Dauer 1 Stunde 30 Min. bis 5 Stunden 15 Min. Gefunden 73,53—73,74 pCt.

Silber aus cyankalischer Lösung. ND_{100} 0,2—0,5 Amp. Spannung 3,3—4,8 Volt. Temp. 20—30°. Dauer 1 Stunde 40 Min. bis 12 Stunden. Gefunden 68,91—69,1 pCt. Die abgegossene Flüssigkeit war braun und enthielt einen braunen Niederschlag suspendiert

Zinn. Man bildet mit neutralem Ammoniumoxalat das Doppelsalz und säuert mit Essigsäure an. Das Zinn haftet auf den mattierten Schalen besser, wie auf den polierten. ND_{100} 0,3—1,0. Dauer 5 Stunden 45 Minuten bis 6 Stunden 15 Minuten.

Antimon. Während die Bestimmungen auf polierter Platinoberfläche 14—16 Stunden in Anspruch nehmen, gelingt die Abscheidung von 0,6—0,9 gr. und mehr auf mattierten Schalen in 2—3 Stunden. Die Auswaschung muss ohne Stromunterbrechung geschehen

Blei. Da Verf. über diese Versuche schon früher berichtet hat, bezweckten die beschriebenen Versuche nur die Ermittlung der Elektrodenspannung. Dieselbe schwankt zwischen 2,36 - 2,48 Volt.

Mangan. Die Versuche lieferten keine brauchbare Methode zur Abscheidung des Mangans und sollen deshalb noch fortgesetzt werden.

Am Schlusse seiner Arbeit giebt Verfasser noch die Resultate (die Dichten, Spannungen, Temperaturen, Zeiten und Differenzen) bei Versuchen über elektrolytische quantitative Trennungen und zwar erstreckten sich diese Versuche auf die Trennungen des Kupfers von Eisen, des Kupfers von Nickel, des Kupfers von Kobalt; ferner des Eisens von Aluminium, des Eisens von Chrom, des Eisens von Kobalt und des Eisens von Nickel.

km.

Ueber die von Rüdorff empfohlenen Methoden der quantitativen Analyse durch Elektolyse. H. Thomälen. (Chem.-Ztg. 1894. 71. 1552.)

Verf. hat die von Rüdorff empfohlenen Methoden der quantitativen Analyse durch Elektrolyse im anorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen nachgeprüft und fasst das Ergebnis seiner Untersuchungen in folgenden Sätzen zusammen:

Günstige Resultate sind zu verzeichnen bei Kupfer, ammoniakalische Lösung 6 Elemente (Meidingersche Ballonelemente hintereinander geschaltet); Quecksilber, sämtliche Lösungen mit Ausnahme von Cynnkalium 2 El; Silber 3 El.; Nickel 4—6 El.; Blei 4 El.; Zinn 3 6 El.; Wismuth 4 El. Auch bei Kaliumeisenoxalat war das Resultat nicht ganz ungünstig.

Zu hohe Stromstärke, in Folge dessen schwammiger Niederschlag zeigte sich beim Kupfer in salpetersaurer und schwefelsaurer Lösung mit 6 El. und beim Silber mit 6 El. Auch beim Zink mag, wenn anders die Methoden überhaupt brauchbar sind, die zu hohe Stromdichte den Niederschlag schädlich beeinflusst haben. Vielleicht beruht die Abscheidung von Hydroxyd beim Eisen auch auf zu hoher Stromstärke im Verhältnis zur geringen Menge Ammeniumoxalat.

Zu geringe Stromstärke ergab sich bei Kupfer in salpetersaurer und schwefelsaurer Lösung mit 2 El.; Quecksilber in Cynnkaliumlösung 2 El.; Kobalt 8 El.; Kadmium 6 El. Auch bei Eisen wurden die letzten, allerdings nur geringen Spuren nicht abgeschieden.

Zwei Fehlerquellen sind es hauptsächlich, die ein exaktes Arbeiten unmöglich machen, wenn man sich mit der Zahl der Elemente als Mass für die Stromstärke begnügt. Die eine sind schlechte Kontakte, die in einem Laboratorium unvermeidlich sind, wenn man nicht viel Zeit mit dem Reinigen der Klemmen etc. vergeuden will. Die andere Fehlerquelle liegt in dem Widerstand der Elemente, der nicht konstant ist, und von dem doch die Stromstärke abhängig ist.

L.

Material für elektrische Messwiderstände (Berg- und Hüttenm.-Ztg. 1894. 37. 321).

Nach Untersuchungen der physikalisch-technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg hat sich als Material für elektrische Messwiderstände eine Legierung aus Mangan-Kupfer und Nickel, Manganin, für Präzisionswiderstände aller Art bewährt, für technische Zwecke die Kupfernickellierung Konstantan.

B.

Rückgewinnung von Silber aus den bei Goldinquartationsproben erhaltenen Lösungen. (Berg- und Hüttenm.-Zeitschr. 1894. 38. 337. n. Oest. Ztsch.)

Aus den rückständigen Silberlösungen wird durch Kochsalz Chlorsilber abgeschieden, dieses dekantiert und elektrolysiert. In einem Glascylinder, welcher 32 cm hoch und 22 cm weit ist und der etwa 1 kg Silber enthält, steckt man in dasselbe zwei 12 cm breite Silberblechstreifen und setzt zwischen diese eine cylindrische 8,5 cm weite, 27 cm hohe zu $^2/_3$ mit angesäuertem Wasser gefüllte Zelle aus porösem Porzellanthon so ein, dass sie auf dem Boden des Glasgefässes aufsitzt. Zum Ansäuern dient verd. Schwefelsäure. In die Thonzelle steckt man zwei etwa 3.5 cm breite zainförmige Zinkstücke, die durch Messingklammern und ausgeglühte Kupferdrähte mit je einem der beiden Silberblechstreifen verbunden werden. Der Strom geht vom Silber durch den Leitungsdraht zum Zink und von diesem durch die Flüssigkeit zurück zum Silber. Die Zersetzung des Chlorsilbers beginnt am Silber und schreitet allmählich gegen die Thonzelle vor. Die Zinkstücke müssen öfters gereinigt und die Masse von Zeit zu Zeit aufgerührt werden. Bei diesem Verfahren erhält man im Vergleich zur Reduktion des Chlorsilbers durch dessen direkte Berührung mit Zink reines Silber, da alle Verunreinigungen im Diaphragma bleiben. Ausserdem wird an Zink gespart, da man zur Reduktion von 100 gr Chlorsilber auf galvanischem Wege 24 – 26 gr, durch direkte Berührung von Zink und Chlorsilber hingegen 33,3 gr Zink braucht. Das galvanische Verfahren ist in vielen Münzen (Wien, Sidney, Melbourne u. s. w.) in Anwendung.

B.

Die Clark-Zelle während der Stromerzeugung. S. Skinner. (The Elektrician. 1894. 854. 645.)

Die E. M. K. der Clarkzelle im Ruhezustande ist oft bestimmt und so konstant gefunden worden, dass diese Zelle jetzt als Normalelement dient. Verf. hat nun durch eine Reihe von Versuchen festgestellt, wie viel bei geschlossenem Strome die E. M. K. im Stromkreise von derjenigen der offenen Zelle differiert und wie dieser neue Wert schwankt, wenn der Strom längere Zeit andauert.

Die Versuche wurden mit drei Zellen angestellt, welche alle grösser als die im Handel vorkommenden Clark-Zellen waren. Zelle *B*, hergestellt im Juli 1891, hatte eine wirksame Zinkoberfläche von ungefähr 14,4 qcm, Zelle *L*, hergestellt im November 1892, eine solche von ca. 95 qcm und Zelle *N* (Juli 1893) endlich eine solche von 29 qcm.

Als ein Beispiel des Unterschiedes zwischen offener und geschlossener Kette giebt Verf. folgenden Versuch an. Am 25. Juli hatte die offene Zelle eine E. M. K. von 5,009 V.; die Pole wurden mittelst eines Widerstandes von 1,000

Ohm geschlossen und ihre, so schnell als möglich abgelesene Potentialdifferenz war dann 4,983—4,984. Wurde ein Widerstand von 500 Ohm eingeschaltet, so fiel die Potentialdifferenz auf 4,959, bei 200 Ohm auf 4,885. Beim Öffnen des Stromes war die E. M. K. der Zelle wieder 5,009. Diese schnelle Regeneration der E. M. K. nach den verschiedenen Manipulationen ist typisch für die Zelle.

Die Messungen wurden unter Zugrundelegung der von Glazebrook angegebenen Kautelen mit aller Sorgfalt vorgenommen; die Resultate derselben ergeben sich aus folgender Tabelle:

Tabelle I.

Zelle und Datum	E. M. K. der offenen Zelle — E	Potentialdifferenz der Zelle (angenähert) 0,0014 Amp. r = 1000 Ohms	0,0028 Amp. r = 500 Ohms	0,007 Amp. r = 200 Ohms	0,01 Amp. r = 147 Ohms
L Juli 20	5010	—	—	—	4837
L „ 23	5009	4985	4961,5	4890,5	--
L „ 25	5009	4983,5	4959	4885	—
N „ 25	5007,5	4959,5	4912	—	—
B „ 25	5007	4971,5	4938,5	4841	—

Um die Werte für e (der E. M. K., welche nötig ist, den beobachteten Strom zu erzeugen), abzuleiten, dient die Gleichung:

$$e = \frac{R + r}{r} \times \text{Potential-Differenz}$$

(R innerer und P äusserer Widerstand.)

Aus den Werten für e resultieren die Werte für $E - e$, wenn die $E. M. K.$ für die Polarisation $-(E - e)$ ist. Es zeigt sich, dass für eine gegebene Zelle die $E. M. K.$ der Polarisation der Stromdichte direkt proportional ist.

Tabelle II.

	$E - e$ für 0,0014 Amp.	$E - e$ für 0,0028 Amp.	$E - e$ für 0,007 Amp.	$E - e$ für 0,01 Amp.
L	—	—	—	29
L	4	8	21	—
L	4	10	26	—
N	18,5	36,5	—	—
B	4	7	17	—

Das folgende Schema zeigt das Verhalten einer Clark-Zelle bei Kurzschluss

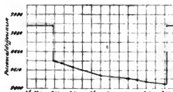


Fig. 8.

16. Januar 1893. Temperatur 12°. Bei A wurde die Clark-Zelle durch einen Kurzschluss mit 147 Ohm geschlossen. Nach einer Stunde wurde der Kurzschluss aufgehoben.

Bei Ausführung der Versuche wurden Helmholz-Zellen angewandt. Die Anordnung geht aus Fig. 9 klar hervor.

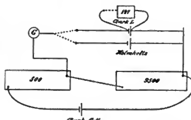


Fig. 9.

Verf. kommt endlich zu folgenden Schlüssen.

Durch die Versuche ist festgestellt, dass die gesammte $E. M. K.$ im Stromkreise derjenigen der ruhenden Zelle gleich ist; daher kann die $E. M. K.$ der Polarisation durch Subtraktion der ruhenden Zelle und des beobachteten Stromes erhalten werden.

Als Resultate der Experimente ergeben sich:

a) die $E. M. K.$ der Polarisation schwankt mit der Stromdichte in einer bestimmten Zelle

b) die $E. M. K.$ der Polarisation wächst langsam, wenn der Strom geschlossen ist.

Es folgt aus den gefundenen Resultaten ferner, dass geringe Ströme von annähernd bekanntem Werte durch grosse Clark-Zellen von geringem Widerstande, welcher im Verhältniss zum äusseren vernachlässigt werden kann, erhalten werden können. Die Versuche zeigten, dass die grosse Zelle L, wenn sie einen Strom von 0,01 Amp produzierte, in keiner Weise zerstört wurde. Dies entspricht einer Stromdichte von $\frac{0{,}01 \text{ Amp}}{95 \text{ qcm}}$. Da die käuflichen Clark-Zellen gewöhnlich eine wirksame Zinkfläche von 2 qcm besitzen und der entnommene Strom nie grösser ist (bei 10 000 Ohm) als $\frac{1{,}43}{10\,000}$, so folgt, dass die Stromdichte mit diesem Werte weit unter der bei diesen Versuchen als sicher gefundenen zurückbleibt. *—E.—*

Galvanische Eisenverzinkung. Cowper-Coles. (El. Anz. 1894. XI. 1399. n. Revue industrielle.)

Die bisherigen Methoden der Eisenverzinkung litten entweder unter der mangelhaften Beschaffenheit des Zinkniederschlages oder aber, wenn diese eine tadellose war, wie bei der Methode Dr. Langbein's, war der Kostenpunkt gegenüber der Verzinkung mit feuerflüssigem Metalle ein zu hoher. Cowper Coles will nun durch nachstehende Methode nach jeder Richtung hin zufriedenstellende Resultate erzielt haben.

Es werden demnach die zu verzinkenden Gegenstände in eine 10 prozentige Pottaschelösung von 93° C. getaucht, um Fett und Schmutz zu entfernen. In einem zweiten Bade von verdünnter Schwefelsäure werden dieselben dann abgebeizt und endlich in einem dritten Bade von warmem Wasser bis zum Beginne des Galvanisierens aufbewahrt, wodurch zugleich die

Schwefelsäure abgestumpft wird. — Das Bad ist das gewöhnliche galvanische Zinkbad, dem Zinkoxyd (und wahrscheinlich zur Lösung desselben auch Kalilauge) zugesetzt ist. Während des galvanischen Prozesses werden die Bäder erwärmt und die als Kathode dienenden, zu verzinkenden Gegenstände hin- und herbewegt.

Die Methode wurde in den Werken von Watson, Laidlaw u. Co. in Glasgow versuchsweise angewendet und hierbei als Stromerzeuger eine Dynamo von 2500 Amp bei 5 Volt Klemmenspannung angewendet.

In folgender Tabelle sind die Dimensionen des Metallniederschlages für eine bestimmte Zeitdauer der Elektrolyse angegeben:

Gewicht des Zinkniederschlages in g pro qm Oberfläche	Stärke der Zinkschicht in mm	Dauer der Elekrolyse in Min.
168	0,0218	5
251	0,0328	7
355	0,0437	8
419	0,0546	10
502	0,0656	13
586	0,0765	17
670	0,0874	20

Angaben bezüglich der Stromdichte fehlen. Es dürften die Angaben Langbein's jedoch auch für die Lösung von Cowper-Coles gelten, wonach für eine Zusammensetzung des Elektrolyts aus schwefelsaurem Zinkvitriol (80 gr), Wasser (1000 gr), und Kalilauge bis zum Auflösen des Zinkoxydhydrates eine Stromdichte von 1,5 Amp. pro Quadr.-Centim. und eine Gebrauchsspannung von 2.75—3 Volt angemessen sind. D.

Präparierung der Schwefelsäure zur Herstellung von Akkumulatoren. H. M. Sayers. (El. Anz. 1894. XI. 1364 n. West. El.)

Das Elektrolyt wurde an Ort und Stelle, wo die Formation erfolgen sollte, in der richtigen Konzentration und auf einmal hergestellt. In einem gut verkitteten, mit Asphalt bestrichenen und mit einem Ablaufhahn aus Ebonit versehenem Schieferbehälter, welcher ¹/₄ der erforderlichen Lösung fassen konnte (2700 l von einer Dichte von 1,215; die zu füllenden 60 Zellen fassten je 45 l Flüssigkeit), wurde die Mischung von Schwefelsäure und Wasser in der Weise vorgenommen, dass man in das im Behälter befindliche Wasser die berechnete Menge Säure langsam und in Zwischenpausen zulaufen liess, was zwei Tage dauerte, und wobei man genau beobachtete, dass die Temperatur nicht über 40° stieg. Drei Tage waren noch erforderlich, um die Mischung auf die Lufttemperatur abzukühlen.

Um die Metalle der Arsen- und Kupfergruppe zu fällen (Eisen war vorhanden, jedoch war anzunehmen, dass es nicht nachteilig sein würde, da es durch die arsenige Säure gefällt werden dürfte), wurde frisch bereitete Schwefelnatriumlösung zugeführt und zwar durch eine bis auf den Boden des Mischgefässes reichende Röhre so dass der entstehende Schwefelwasserstoff die ganze Flüssigkeit durchstreichen musste. Die Manipulation nahm 2 Tage in Anspruch, das Absitzen der Schwefelmetalle bis zur vollständigen Klärung der Flüssigkeit 3 bis 4 Tage. Es wurden dann noch 13 kg krystallisiertes Glaubersalz zugesetzt.

Die unter Benutzung dieser Lösung hergestellten Zellen waren über ein Jahr in Gebrauch und ergaben ausgezeichnete Resultate, was nach Ansicht des Verfassers der gänzlichen Abwesenheit der ausgefällten Metalle mit zuzuschreiben ist. Für event. Unglücksfälle, welchen die Arbeiter beim Hantieren mit solchen Mengen Säure ausgesetzt sind, hält Verfasser grosse Quantitäten Kalkmilch bereit, welche dem Natron, Ammoniak und Sägespähnen vorzuziehen ist, da dieselbe sehr billig und in festem Zustande leicht zu entfernen ist; beim Verbrennen der Kleider und der harten Teile der Haut empfiehlt Verfasser Ammoniak, für das Gesicht und andere zarte Teile der Haut hingegen Waschen mit reichlichen Mengen kalten Wassers und Bedecken der Wunden mit in Öl getränkten Lappen. D.

Das Naber-Voltameter. (Electricity 1894. VIII. 148).

Prof. Fr. Kohlrausch hat vor kurzem seine Überraschung darüber ausgesprochen, dass das älteste Instrument zum Messen elektrischer Ströme — das Gas-Voltameter — so selten gebraucht wird. Er schreibt dies der Schwierigkeit zu, den Wasserstoff so zu sammeln, dass durch denselben der Widerstand des Instruments nicht vermehrt wird. Naber in Amsterdam hat nun ein verbessertes Voltameter konstruiert, welches wie er angiebt, sehr genaue Messungen zulässt und von welchem er hofft, dass es sich in den Laboratorien bald einbürgern wird. In demselben (Fig. 10) sind

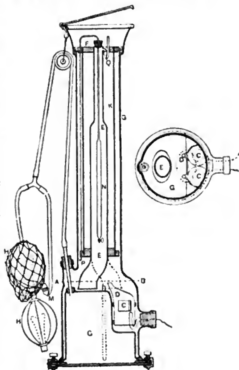


Fig. 10.

die spiralförmigen Elektroden *C* unter Glasglocken *D* angebracht welche in Röbren von ungefähr 4 mm Durchmesser endigen. Die Glocken werden durch Gummibänder zusammengehalten. Eine graduierte, bei *F* getragene Bürette *EE* ist so drehbar angeordnet, dass mit derselben eines oder auch beide Gase gesammelt werden können, oder dass, wie bei der Stellung in der Figur, keines der Gase in dieselbe eintreten kann, ohne dass dadurch der Strom zwischen den Elektroden unterbrochen wird. Die Burette ist mit einem Glase *G* umgeben, welches zur Hälfte mit dem Elektrolyten — schwacher Schwefelsäure — gefüllt ist Um den Druck des zu messenden Gases zu korrigieren, was durch gleichhohe Stellung des Elektrolyten innerbalb und ausserhalb der Bürette erreicht wird, ist die Luftpumpe *H* angebracht, durch welche Luft in den Luftkessel *C* gepumpt werden kann. Auch dieser Raum ist mit dem Elektrolyten gefüllt und durch einen Tubus, welcher bis nahe zum Boden geht, kann die Flüssigkeit in den leeren Raum zwischen dem äusseren Glase *G* und dem Cylinder *K*, in welchem die Burette sich befindet, gedrückt worden Das Gewicht der hängenden Luftpumpe *HH* knickt den Gummischlauch *M* bei *M* ab; diese Knickung verschwindet beim Heben der Luftpumpe und es fliesst dann der Elektrolyt nach *G* durch den Tubus *L*, indem die Luft bei *N* entweicht.

In der Burette ist ein Luftthermometer *N* befestigt, nach dessen Angaben und dem jeweiligen Barometerstande die Korrektur vorgenommen wird. Das offene Ende des Thermometers ist bei *P* aufgebogen, um das Eintraten von Gasblasen zu verhindern. Um das Gas aus der Büretta zu entleeren, dient der durch einen Kork geschlossene Tubus *Q*. Die übrige Einrichtung des Apparates geht aus der Figur klar hervor. Die Richtung und ungefähre Stärke des Stromes kann durch einfache Beobachtung der Elektroden abgelesen werden. Die Stärke in Ampères wird bestimmt, indem man in gewissen Intervallen die Bürette über die Elektroden dreht; die hauptsächlichste Verwendung ist aber ohne Zweifel die, die gesamte Elektricitätsmenge in Coulombs zu messen. A.

Metallische Intersitial-Elektrolyse. A. H. Goelet. (El. Rev. 1894. 877. 314.)

Das Verfahren bezweckt die Corrosion von Metallen auf elektrochemischem Wege zu medizinischen Zwecken und stützt sich auf die Methode Gautiers wonach Jodkalium entweder als reines Jod oder als Kalium direkt angewendet werden kann, je nach dem Pole, der zur Zerlegung angewendet wird. Dieses Verfahren wurde erfolgreich schon seit einiger Zeit bei Erkrankungen der Schleimhäute u. s. w. angewendet. Die Elektrode bestand aus Platin in Stab- oder einer andern passenden Form, welche mit Baumwolle als aufsaugendem Mittel umhüllt, in die Jodkaliumlösung getaucht wurde. Ein Fortschritt in dieser Methode wurde durch Prochownich gemacht, der eine Kupfersonde als Elektrode anwandte und hier durch auch die keimtötende Wirkung des positiven Poles steigerte. Gautier hat hieraus die „Metallische Institial-Elektolyse" genannte Methode geschaffen, bei welcher der Prozess auf der elektrochemischen Einwirkung auf das als positive Elektrode angewandte Metall beruht „Anstatt einer chemischen Zersetzung der mit der Elektrode in Kontakt befindlichen Gewebe, wie dieselbe eintritt, wenn ein nicht angreifbares Metall, wie Platin oder Gold, oder wenn Kohle angewandt wird, wird hier das Metall angegriffen und die Bildung eines Kupferoxychlorids ist das Resultat." Es bildet sich ein unlösliches Kupfersalz von apfelgrüner Farbe, welches durch die umgebenden Gewebe resorbiert wird. Dass eine solche Resorbtion in der That stattfindet, wurde durch Experimente am Uterus von Kaninchen nachgewiesen, wo die Gewebe noch in beträchtlicher Entfernung von der Elektrode die apfelgrüne Färbung zeigten. „Ein grosser Vorteil, der bei Anwendung dieser Methode ins Gewicht fällt, ist der, dass das gewöhnliche Verbrennen der Gewebe, welches statthat, wenn nicht angreifbare Elektroden angewandt werden, bei angreifbaren Elektroden vermieden wird, da die Reaktion auf dem Metall, anstatt in dem Gewebe stattfindet."

Dr. Goelet hat das Verfahren durch Anwendung anderer oxydierbarer Metalle erweitert, hauptsächlich gab Zink sehr befriedigende Resultate. Es entsteht ein Zinkoxychlorid, wenn Zink als positive Elektrode angewendet wird, welches auf keinem anderen Wege erhalten werden kann und welches, besonders bei starken Strömen eine stark zerstörende Wirkung auf das kranke Gewebe ausübt. Diese zerstörende Wirkung tritt bei schwächeren Strömen und kürzerer Dauer der Elektrolyse nicht auf. Schorfe werden hierbei nicht erzeugt.

Die Methode hat nach den Angaben des Verf. bei den verschiedenartigsten Erkrankungen der Gewebe die vorzüglichsten Resultate geliefert.

Schwefelsäure-Konzentration mittelst Elektrizität. Bertram Blount. (Elektrotechn. 1894. 13. 222.)

Die Konzentration der Schwefelsäure ist ein teures Verfahren, umsomehr da sich bei den Platin-Apparaten immer kleine Teile des Metalles auflösen, auch bei den nach Faure und Kessler hergestellten Apparaten.

Dieser Uebelstand soll nach dem Verfahren von Blount dadurch vermieden werden, dass die zu konzentrierende Säure mittelst eines Platinleiters erhitzt wird und zwar wird dieser Leiter durch einen starken Strom um 150° höher erhitzt, als die Säure. Es können zu diesem Prozesse Glasgefässe angewendet werden, da dieselben nicht mehr direkte Übermittler der Hitze sind und somit nicht so leicht zerspringen werden.

Um 117 kg Säure von 60° B. auf 66° zu konzentrieren, wodurch das Gewicht auf 100 kg zurückgeführt wird, sind 32 679 Calorien erforderlich, was 44,2 Pferdestunden entspricht. Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die elektrische Konzentration einen fünf Mal grösseren Aufwand an Brennmaterial erheischen würde, als die direkte Konzentration; allein bei genauer Berechnung der oben erwähnten Vorteile könnten sich die Gesamtkosten des Ver-

fahrens doch noch einigermassen billiger stellen, als bei direkter Erhitzung, namentlich aber durch die Verwendung von Wasserkraft.

Blount empfiehlt zur Durchführung der Operation einen Platindraht von 5 mm Querschnitt und 77 cm Länge, welcher vermittelst eines Stromes von 364 Ampères auf 480° C. erhitzt wird. Dieser Draht könnte in 5 Stunden 24 kg konzentrieren. Das Maximum der Potential-Differenz würde 5 Volts betragen; diese Differenz erscheint zu gering, um einen nennenswerten Platinverlust durch Elektrolyse zu bedingen, und durch die Verwendung von Wechselströmen könnte ein solcher Verlust wahrscheinlich vollkommen ausgeschlossen werden.

Elektrolyse von Glas. Roberts-Austen und M. Stansfield. Vortrag vor der Sektion B der „British Association" (Chem.-Ztg. 1894. 71. 1352.)

Wenn man in ein Gefäss mit auf dem Sandbade erhitzten Quecksilber eine Kugelröhre von Natronglas bringt, welche mit Natriumamalgam gefüllt ist und nun sowohl das Amalgam als auch das Quecksilber mit den Polen einer Batterie verbindet, so bleibt das Glas unverändert, das Quecksilber hingegen wird natriumhaltig. Bei Anwendung von Lithiumamalgam statt des Natriumamalgames geht hingegen ein gewisser Prozentsatz Lithium in das Glas über und dafür aus diesem eine entsprechende Menge Natrium an das Quecksilber. Zugleich ändern sich die Eigenschaften des Glases in Bezug auf Aussehen und Zerbrechlichkeit. Bei Anwendung von Kaliumamalgam und Natronglas findet keinerlei Reaktion statt. Roberts-Austen versucht die Erklärung dieser Erscheinung mittelst der verschiedenen Atomgewichte und Atomvolumina der betr. Elemente, und zwar soll das Lithium, dessen Atomvolumen kleiner ist, als das des Natriums, an die von den Atomen des letzteren verlassenen Plätze treten; das Kalium scheint nicht im Stande zu sein, dies zu thun, da es ein grösseres Atomvolumen als das Natrium hat.

In einer späteren Nummer der Chem.-Ztg. (1894. 79. 1520) bemerkt E. Warburg hierzu, dass sämmtliche von Roberts-Austen beschriebene Versuche nebst vielen anderen bereits in Wiedem. Ann. in verschiedenen Abhandlungen veröffentlicht sind; in dem Bericht der „Chem. Ztg." werden diese Aufsätze nicht erwähnt.

— c. —

Diffusion des Zuckersaftes mit Hülfe der Elektrizität. Nach einem Vortrage von H. Daix auf der Versammlung des Vereins der Chemiker der Zucker-Industrie in Lille. (Elektrotechn. 1894. XIII. 201.)

Der Vortragende gab zunächst einen Ueberblick über die mannigfachen Versuche, welche in dieser Richtung unter Anwendung der Elektrizität gemacht worden sind, und äussert sich dahin, dass diejenigen unter Benutzung der Osmose wohl am ehesten zum Ziele führen dürften. Dieses Verfahren besteht in Folgendem.

Eine Reihe von 12 bis 14 Gefässen ist durch eine Pergamentmembrane in 3 Abteilungen geschieden, in welche Kohlenelektroden hineinreichen. Die Zuckersäfte und das Wasser zirkuliren in denselben im umgekehrten Verhältnisse, also so dass der Saft an der positiven, das Wasser hingegen an der negativen Elektrode sich ansammelt.

Man erhält dann am negativen Pol basische Produkte, am positiven hingegen Zucker, Säuren und organische Bestandteile, diese bilden eine Masse von eiweissartigem Aussehen oder werden als sandartiger Niederschlag ausgeschieden.

Obzwar der erhaltene Zuckersaft nach den Versuchen im Laboratorium sehr rein war, ist das Verfahren doch als ein teures, schon wegen der in der Praxis entstehenden Verluste an Zucker, zu bezeichnen.

Scheilmeyer, Behm und Dammeyer (s. a. unter „Patent-Besprechungen") schlugen daher einen anderen Weg ein. Sie bezweckten mit ihren Versuchen nicht eine vollständige, sondern nur eine teilweise Reinigung des Zuckersaftes. Diejenigen Stoffe, welche man zu entfernen hat, sind organische Substanzen, Farbstoffe, welche sich durch Elektrolyse leicht zersetzen, ferner Salze, deren Behandlung viel Zeit und einen grossen Energieaufwand erfordert. Auch wendet man die Elektrizität an, um die organischen Substanzen für sich allein zu entfernen.

Der auf 60° erhitzte Zuckersaft wird in zwei Bottiche von 15 Hectoliter Inhalt gelassen, welche Elektroden aus Zink, Blei oder Aluminium mit einer Gesammtoberfläche von 12 bis 14 m² enthalten. Der elektrische Prozess dauert 8 bis 10 Minuten. Die elektromotorische Kraft beträgt 5 bis 8 V, die Stromstärke 40 bis 50 Amp. Der Zuckersaft wird sodann in einer Kufe mit ca. 0.5 prozentiger Kalkmilch versetzt, wodurch ein Teil der nicht zuckerhaltigen Substanz abgeschieden wird.

Man hat auch die Elektroden direkt in die Bottiche gestellt, welche mit Kalkmilch versetzt waren.

Es soll nach Daix's Angaben die dabei verbrauchte Energie von 1 HP genügen, um 200 000 kg Rüben diesem Verfahren zu unterwerfen.

Die Vorteile dieses Verfahrens seien: teilweise Reinigung des Zuckersaftes, wobei weniger Kalkmilch erforderlich ist, als bei der allgemein üblichen Methode, schnelle Verdampfung, leichtes Sieden, abgekürztes Klärverfahren und eine Ersparnis von 14 kg Knochenkohle auf 1 Tonne Rüben.

Ueber ein weiteres Verfahren zur Reinigung von Zuckersäften haben wir bereits in einer früheren Nummer (Elektrochem. Zeitschr. 1894. 6. p. 113) berichtet.

Über Thermoelemente aus Metallen und Salzlösungen. August Hagenbach. (Ann. d. Phys. u. Chem. 1894. 11. 447.)

Aus den Versuchen Ebelings über Thermoketten von Kupfer und Zink mit einigen Salzen dieser Metalle geht unzweideutig die

Abhängigkeit der Thermokraft von der Konzentration hervor. Derselbe findet, dass die Maxima der Thermokräfte für Salze mit denselben Säuren an gleicher Stelle liegen und dass diese Stellen zusammenfallen mit den Maximis der Leitfähigkeit.

Verf. hat nun die Versuche Ebelings kontrolliert und die Versuche Boutys, welcher direkt die eine Kontaktstelle zwischen Metall und Flüssigkeit erwärmte, um die Störungen, die beim Eintauchen der Elektroden eintraten, zu vermeiden, mit Anwendung von Platinelektroden geprüft und weiter ausgeführt.

Beschreibung des Apparates.

Zur Ausführung der Versuche wurde der Apparat Ebelings etwas abgeändert. Derselbe bestand aus zwei vertical stehenden zylinderförmigen Glasgefässen, die durch eine horizontale Röhre verbunden waren. Um die während der Erwärmung entstehenden Strömungen zu vermeiden, welche bei Ebeling's Versuchen unschädlich waren, da dieser die Potentialdifferenzen erst mass, nachdem das Element auf konstanter Temperaturdifferenz und die Lösung jedenfalls bewegungslos war, änderte Verf. diesen Apparat in folgender Weise ab. Die beiden cylinderförmigen Gefässe A u. B (Fig. 11) waren getrennt konstruiert und durch einen Heber C verbunden, welcher in das auf konstanter Temperatur zu haltende Gefäss B eingeführt war; an das zu

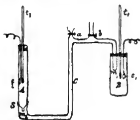


Fig. 11.

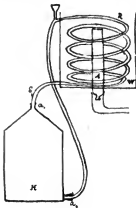


Fig. 12.

erwärmende Gefäss A wurde er unten durch einen Glasschliff s angeschlossen. Die beiden durch Hähne verschliessbaren Ansätze a und b dienen zum Füllen und Reinigen des Hehers. Durch den das Gefäss A verschliessenden mit Paraffin überzogenen Kork sind das Thermometer t_2 und die Elektrode e_2 in die Lösung eingeführt. Das kalte Gefäss B war mit einer Wachsplatte bedeckt und durch seine 3 Durchbohrungen gingen der Heber C, das Thermometer t und die Elektrode e_1.

Um den einen Teil der Lösung gleichmässig von allen Seiten zu erwärmen, diente folgende Einrichtung (Fig. 12).

Das Glasgefäss A wird durch das Schlangenrohr R, welches in dem Messinggefässe W sich befindet, umgeben. Letzteres wurde bis zum Rande mit Wasser gefüllt, ebenso das Gefäss H sammt der Röhre R bis zum Trichter. Wurde nun H mit dem Gasbrenner erhitzt, so geschah die Erwärmung von A infolge der Zirkulation des Wassers, wie durch Versuche nachgewiesen wurde, sehr gleichmässig.

Material.

Die Lösungen wurden den Angaben von Gool und Bouty zufolge mit Ausnahme einiger Chromalaunkonzentrationen gekocht. Die spezifischen Gewichte wurden mit dem Pyknometer bestimmt und die Prozentgehalte aus den Tabellen von Landolt berechnet, ausser bei Kadmiumsulfat, wo der Gehalt direkt durch Wägung bestimmt wurde. Die Kupferchloridlösungen wurden durch Elektrolyse des oxalsauren Ammonium-Doppeloxalates elektrolytisch bestimmt. Verf. fand hierbei die auch schon von Holland bemerkte Thatsache, dass die so erhaltenen Prozentgehalte sämmtlich grösser sind, als die nach den Tabellen aus dem spezifischen Gewichte bestimmten. Dies findet wohl darin seine Erklärung, dass das gewöhnlich für wasserfrei gehaltene Salz noch etwas Wasser enthält. Bei höheren Konzentrationen betrugen die Abweichungen bis 5 pCt.

Die genauer untersuchten Substanzen waren Chloride und Sulfate. Es treten bei der Prüfung der Thermoelemente bei vielen Kombinationen Störungen auf, welche so gross sind, dass sie die Erscheinung der Thermoelektrizität trüben oder vollständig verdecken. Eine Anzahl von Lösungen gehen mit Platinelektroden ungenügende oder überhaupt keine Resultate, so z. B. Nitrate. Auch die Nickelsalze, selbst mit Nickelelektroden gaben keine annehmbare Werte. Bei Wiederholung der Versuche Bouty's mit dem Thermoelement Ni|$NiSO_4$|Ni resultierte bald eine negative, bald eine positive Thermokraft, d. h. der Thermostrom ging bald von der kalten Elektrode aussen zur warmen, bald umgekehrt, je nach Behandlung der Electroden und der Lösung. Das Element Co|$CoSO_4$|Co war zu inkonstant, um es genauerer Messung zu unterziehen und ergab eine negative Thermokraft.

Auch die Silbersalze scheinen keine sehr genauen Resultate zu liefern. Beim Element Pt|H_2SO_4|Pt betrug die Inkonstanz 0,6 Dan., und beim Element Pt|HCl|Pt 0,1 Daniel, also mehr als jede Thermokraft.

Elektroden.

Da es unmöglich ist, Elektroden so vollständig gleich herzustellen, dass ihre Potentialdifferenz Null ist, muss man sich begnügen, dieselben so zu bereiten, dass ihre anfängliche

E.M.K. möglichst konstant bleibt, was gewöhnlich nur dann der Fall ist, wenn die Anfangspotentialdifferenz nicht gross ist.

Am günstigsten lagen die Verhältnisse bei amalgamiertem Zink in Zinkchlorid. Durch geeignete Behandlung (vollständiges Amalgamieren und Abspülen in einer Lösung von $ZnCl_2$) konnte die Potentialdifferenz auf wenige Zehntausendstel Daniel gebracht werden. Etwas mehr zeigte amalgamiertes Zink in Zinkvitriollösung, ebenso Kupferelektroden (durch Glühen und Eintauchen in Methylalkohol reduziertes Cu). Ähnlich verhielten sich auch die Kadmiumelektroden. Zink und Kadmium wurden in Stangenform, Kupfer zum Teil in Draht, zum Teil in Plattenform angewandt.

Am meisten Schwierigkeiten boten die Platinelektroden. (Platten 2 cm lang, 1 cm breit an Pt-Drähte angeschweisst.) Nach vielen Versuchen ergab sich als am zweckmässigsten die folgende Behandlung: Nach einander kochen mit destilliertem Wasser, konzentrierter Salpetersäure, wieder mit destilliertem Wasser, zuletzt mit Alkohol, erhitzen am Gebläse bis zu Weissglut, einbringen in den zu evacuierenden Exsikkator, in dem sie ungefähr eine Stunde bleiben, abspülen mit einem Teil der nachher zu gebrauchenden Lösung, einbringen in das Element. Die hierdurch manchmal entstehende, längere Zeit konstante kleine Potentialdifferenz, konnte auch dadurch erreicht werden, dass man die aussen durch einen Draht verbundenen Elektroden in einer Lösung (also als Element) kochte und dann einige Tage stehen liess. Die Schwankungen der Potentialdifferenz bei so präparierten Electroden waren sehr gering bei $CaCl_2$, $ZnCl_2$, $CoSO_4$, $ZnSO_4$ (selten über 0,0002 Dan.); etwas grösser bei $CdSO_4$ und $CuSO_4$ (bis 0,006 Dan.) sehr ungleich bei $CdCl_2$ und konzentrierten Lösungen von $CuCl_2$.

Versuchsanordnung.

Zur Messung der Potentialdifferenzen wurde die du Bois-Reymond'sche Kompensationsmethode angewandt, die Anordnung zeigt Fig. 13.

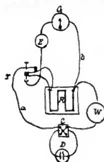


Fig. 13.

Im Stromkreis a dient als kompensierendes Element ein Normal-Daniell D; W ist ein Widerstand von 10000 Ohm, R der Rheostat, C der Stromwender. Der zweite von R abzweigende Stromkreis b enthält das Galvanometer G und das Thermoelement. Um die Polarisation im Thermoelemente zu vermeiden, wurde Doppeltaster T eingeschaltet, der nacheinander Stromkreis a und dann b schliesst. Die E.M.K. des Normal-Daniells beträgt 1,060 Volt, der Rheostat R hatte 11000 Ohm und der kleinste einzuschaltende Widerstand betrug 1 Ohm. Da Widerstand W 10000 Ohm betrug, so war die kleinste durch Kompensation zu messende Potentialdifferenz 0,0001 Dan.

Verlauf einer Versuchsreihe.

Nachdem das Element konstant war, wurde die schon bestehende Potentialdifferenz und deren Richtung bestimmt. Die Grösse der elektromotorischen Kraft wurde dadurch bestimmt, dass in den Widerstandskasten R soviel Widerstand eingeschaltet wurde, bis beim Schliessen des Tasters T das Galvanometer in Ruhe blieb. Die zu messende E. M. K.:

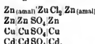
$$e = \frac{R}{W} \text{ Dan.}$$

Wenn diese E. M. K. konstant blieb oder nur wenig schwankte, wurde die Wasserheizung langsam erwärmt.

Die Messungen wurden durch Kompensieren des Thermoelementes mit dem Normaldaniell in beliebigen Intervallen etwa alle 2° C., später alle 5° C. gemacht.

Resultate.

Es wurden zwei Elemente untersucht, von denen solche mit den Metallen als Elektroden, deren Salze in Lösung sind und solche mit Platinelektroden zu unterscheiden sind. Ersterer Art wurden vier, letzterer Art sieben untersucht. Da beim Beginn der Erwärmung kleine Unregelmässigkeit auftraten, wurden die Resultate erst von 20° an verwendet, die bei dieser Temperatur gefundene Thermokraft als Null gesetzt, ein Verfahren, das dadurch berechtigt erscheint, dass die auf eine Ordinatenaxe aufgetragenen elektromotorischen Kräfte und die auf eine Abscissenaxe aufgetragenen Temperaturen stets parallele Kurven geben, welche nur vertikal, nicht aber horizontal verschoben sind, wenn man die Messung mit einer Lösung öfters ausführt, indem man die eine Kontaktstelle bei jeder Messung auf einer verschiedenen konstanten Temperatur hält. Es wurden zunächst Elemente aus Metallen und Lösungen ihrer Salze untersucht und zwar die folgenden.


$Zn_{(amal)}|ZnCl_2|Zn_{(amal)}$
$Zn|ZnSO_4|Zn$
$Cu|CuSO_4|Cu$
$Cd|CdSO_4|Cd$.

Bei diesen und den folgenden Elementen sind die Resultate ausführlich in Tabellen und auch graphisch zusammengestellt, und wir verweisen bezügl. dieser auf die Originalabhandlung. Hier seien nur folgende allgemeine Resultate hervorgehoben.

Die besten Werte giebt das erste Element $Zn_{(amal)}|ZnCl_2|Zn_{(amal)}$.

Die Thermokraft erreicht ein Maximum bei einer Konzentration von ca. 30 pCt. Die beiden nächsten Elemente $Zn|ZnSO_4|Zn$ und $Cu|CuSO_4|Cu$ geben bedeutend weniger sichere Resultate, das Maximum liegt bei etwa 2 pCt; ähnliche Resultate ergeben sich beim vierten Elemente $Cd|CdSO_4|Cd$. Als allgemeines Resultat aus den vier untersuchten Elementen geht hervor, dass die Thermokraft nicht der Temperatur proportional, sondern stärker wächst und zwar weicht sie bei verdünnten Lösungen mehr von der Proportionalität ab, als bei konzentrierten. Ferner bewirkt eine Konzentrationsänderung nicht in allen Elementen eine gleiche Zu- oder Abnahme der Thermokraft, sondern bei dem einen macht es mehr, bei dem andern weniger aus.

Die sieben untersuchten Elemente mit Platinelektroden sind:

1) $Pt|ZnSO_4|Pt$
2) $Pt|CuSO_4|Pt$
3) $Pt|CoSO_4|Pt$
4) $Pt|CdSO_4|Pt$
5) $Pt|Cr_2(SO_4)_3K_2SO_4|$
6) $Pt|CuCl_2|Pt$
7) $Pt|CdCl_2|Pt$.

Es zeigten die Sulfate einerseits und die Chloride andrerseits ähnliche Verhältnisse. Die drei Sulfate $CoSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$ gaben mit Platinelektroden ziemlich gute Werte und es konnte die Abhängigkeit vom Salzgehalte der Lösungen sehr gut ermittelt werden. Etwas weniger gute Resultate lieferte das Element $Pt|CdSO_4|Pt$. Die drei Sulfate $ZnSO_4$, $CuSO_4$ und $CoSO_4$ verhalten sich in Bezug sowohl auf Grösse der thermoelektrischen Kräfte, wie auch auf Abhängigkeit von der Konzentration sehr ähnlich. Bezüglich des Doppelsalzes Chromalaun ist zu bemerken, dass eine verdünnte violette Lösung beim Erwärmen über 65° C. in eine grüne übergeht, welche noch dem Abkühlen längere Zeit diese Farbe behält. Es zeigte sich, dass die violetten Lösungen, die erhalten sind durch Auflösen der Krystalle in kaltem Wasser bis 60° ein ähnliches Verhalten, wie die grünen zeigen, aber von 60° an, d. h. von dem Momente, wo die Lösungen beginnen, grün zu werden, haben sie eine sehr starke Zunahme der elektromotorischen Kräfte im positiven Sinne.

Die beiden näher untersuchten Chloride, Kupferchlorid und Kadmiumchlorid, samt dem nur beiläufig untersuchten Zinkchlorid zeigen wie die Sulfate unter sich ein ähnliches Verhalten. Sehr ausführlich sind die Verhältnisse beim Kupferchlorid geschildert, es würde jedoch zu weit führen, an dieser Stelle hierauf einzugehen zu wollen. Es sei daher auf das Original verwiesen, ebenso bezüglich der graphisch dargestellten Abhängigkeit der Thermokräfte von der molekularen Konzentration.

Vergleich mit früheren Resultaten.

Die folgenden Tabellen zeigen die vom Verf. erhaltenen Resultate, verglichen mit den von Bouty, Ebeling und Brander erhaltenen:

$Zn_{(a)} | ZnCl_2 | Zn_{(a)}$

$t_2 - t_1$	Prozentgehalt	Thermokräfte in Volt	
		Ebeling	Hagenbach
20°	6	0,0121	0,0128
20	8	0,0114	0,0126
20	21	0,0102	0,0111
20	31	0,0108	0,0121
20	40	0,0111	0,0118

$Zn | ZnSO_4 | Zn$

$t_2 - t_1$	Prozentgehalt	Thermokräfte in Volt			
		Bouty	Ebeling	Brander	Hagenbach
		Elektroden amalgamiert			El. nicht am.
20°	3	0,0147	0,0153	—	0,0147
20	9		0,0154	0,0149	0,0151
20	22		0,0158	—	0,0155

Die Abweichungen betragen nirgends mehr als einige Zehntausendstel Volt und die Abhängigkeit von der Konzentration ist bei beiden Tabellen die gleiche und so scheinen die Unterschiede hauptsächlich durch ein additives Glied verursacht zu sein. Resultate für die Elemente mit Platinelektrode liegen nur von Bouty vor, die aber von denen des Verf. beträchtlich abweichen, nach dessen Resultaten sich eine bedeutende Abhängigkeit von der Konzentration und ein viel komplizierterer Verlauf der Thermokräfte ergiebt.

Theorie.

Es ergiebt sich, dass die aus den Resultaten berechneten Werte von dem theoretischen Werte bedeutend abweichen, mit Ausnahme desjenigen, der aus den verdünntesten Lösungen berechnet ist. Schon Nernst weist darauf hin, dass die Berechnung dieser Elemente Schwierigkeiten macht, da die Dissoziation ihrer Salze eine geringe ist und die Gleichung jedenfalls nur auf die sehr verdünnten Lösungen angewendet werden kann.

Zusammenstellung der Resultate.

Verf. stellt die erhaltenen Resultate in folgenden Sätzen zusammen:

I. Die Thermoelemente mit Lösungen von Metallsalzen und Elektroden von den entsprechenden Metallen ergaben:

1. Die Unterschiede der Thermokräfte infolge der Konzentrationsänderungen sind für die verschiedenen Salze ungleich gross; ferner hat sich bestätigt, dass die Maxima der Thermokräfte für gleiche Säuren an gleicher Stelle liegen.
2. Die von Hrn. Ebeling gefundenen Maxima bei 5 Proz. ergaben sich aus seinen Versuchen nicht; vielmehr nimmt die Thermokraft mit grösserer Verdünnung noch zu und scheint einem Grenzwerte zuzustreben, wie es mit der Nernst'schen Theorie übereinstimmt.
3. Die Thermokräfte steigen stärker als der Temperaturdifferenz proportional und zwar sind die Abweichungen von der Proportionalität bei den verdünnten Lösungen grösser.

II. Die Thermoelemente mit Platinelektroden ergeben folgende Sätze:

4. Die Thermokräfte verhalten sich bei gleichen Säuren (wenigstens bei Sulfaten und Chloriden) sehr ähnlich, sowohl in Bezug auf die Grössenordnung als auch auf die Abhängigkeit von der Konzentration.
5. Die Unterschiede der Thermokräfte infolge von Konzentrationsverschiedenheiten sind im allgemeinen bedeutend grösser als bei Elementen mit umkehrbaren Elektroden.
6. Der Verlauf der Thermokraft mit steigender Temperatur ist nur von der Temperatur selbst abhängig, nicht aber von der Temperaturdifferenz. Vermutlich ist dieser Satz auch auf die anderen Thermoelemente auszudehnen.
7. Die beiden Modifikationen des Chromalauns verhalten sich verschieden. Der Uebergang von der violetten in die grüne Modifikation zeigt sich in einer bedeutenden Zunahme der Thermokraft im positiven Sinne.

Eine Stromquelle zur Elektrolyse. C. Heim. (Nach einem Vortrage auf der Versammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.)

Da wo Dynamomaschinen zum Laden von Akkumulatoren nicht zur Verfügung stehen, auch kein Anschluss an eine andere Elektri-

zitätsquelle vorhanden ist, verwendet man zum Laden der den Strom zur Elektrolyse liefernden Akkumulatorenbatterien zweckmässig Kupronelemente. Die Telegraphenämter haben bei ihren Betrieben das gleiche Verfahren mit Erfolg benutzt. Man hat zwar vielfach die Kupronelemente selbst angewendet, aber bei sich häufender Anzahl der Bestimmungen wird das Kupronelement infolge seines inneren Widerstandes keine genügende Stromquelle sein. Deshalb empfiehlt sich die Stromentnahme aus durch Kupronelementen geladenen Akkumulatoren. Man wird für die Zwecke der Elektrolyse mit 2 Akkumulatoren auskommen, um alle Bestimmungen nach Classen und Rüdorff auszuführen. Hingegen ist die Frage schwieriger zu beantworten, wie viele Primärelemente man braucht, wenn diese ständig mit den Akkumulatoren zusammengeschaltet sind, so dass diese, auch wenn sie im Betriebe sind, ständig geladen werden.

Die Grösse der Akkumulatoren wird sich darnach richten, wie viele Analysen ausgeführt werden sollen. Da nach Classen die Stromstärke meist unter $\frac{1}{2}$ Amp. beträgt und selten über 1 Amp. steigt, so genügt ein Akkumulator, der dieses zu leisten im Stande ist. Die Boese'schen Akkumulatoren, welche zum Telegraphenbetriebe verwendet werden, haben eine Leistungsfähigkeit von 15 Ampèrestunden bei 1 Ampère Ladestrom und 0,05—0,06 Ohm innerem Widerstand.

Da nun ein Kupferelement, wie solche die Telegraphenverwaltung benutzt, $\frac{1}{10}$—$\frac{2}{10}$ Ampère Ladestrom abgiebt, so würde ein Dutzend solcher Kupferelemente, welche 12—18 Mark pro Dutzend kosten, vollkommen ausreichen.

Nimmt man nun an, dass in einem Jahre 1000 bis 1500 Ampèrestunden für Elektrolyse verbraucht werden, so müsste eine dementsprechende Strommenge geliefert werden, unter Addition des Verlustes, welcher beim Laden und Entladen des Akkumulators auftritt. Es ergiebt sich unter Berücksichtigung dieser Thatsachen, dass ein Dutzend solcher Elemente pro Jahr ca. 150 kg Kupfervitriol und ca. 30 kg Zink zu ihrer Unterhaltung benötigen, d. i. für ca. 75 M. Kupfervitriol und für ca. 10 M. Zink, so dass sich die gesamten Unterhaltungskosten auf etwa 85 M. pro Jahr belaufen. Hierzu kommen noch die für Reinigen, Auseinandernehmen und Wiederzusammensetzen der Elemente entstehenden geringen Kosten.

Messungen des absoluten spezifischen Widerstandes von reinem elektrolytischen Kupfer. J. W. Swan und J. Rhodin. (Electrician 1894. 33. 303.)

Hart gezogenes und angelassenes aus möglichst reinem Kupfer auf elektrischem Wege dargestelltes Kupfer ergab folgende absolute spezifische Widerstände ρ (C. G. S.)

hart:	angelassen:
ρ = 1603	1563

Über den elektrischen Widerstand einiger Legierungen. Van Aubel. (Lum. él. 1894. 52. 285.)

Es ergaben sich folgende Widerstände:

Neusilber 20,76	Manganstahl 75
Manganin 34	Eisennickel (angel.) 75,3
Konstantan 50	Kruppin 85 (Gemenge v. Co, Ni, Mn)
Rheostan 52,5	Quecksilber 94,34

Weitere Erfahrungen über die direkte Elektrolysation des Magens. M. Einhorn. (Ztschr. f. klin. Medizin. XXIII. 369.)

Faradisieren des Mageninnern mittelst verschluckbarer Elektroden steigert auch noch einige Zeit nachher die Absonderung der Salzsäure. Unmittelbar nach der Faradisierung oder Galvanisation des Magens ist die Resorption (von Jodkalium) erheblich beschleunigt.

Patent-Besprechungen.

Mittel, um die positiven Platten von Akkumulatoren in gutem Zustande zu erhalten. L. Epstein. Engl. Pat. No 4106. 24. Febr. 1893. (J. Soc. chem. ind. 13. 743.)

Das Verfahren besteht darin, dass man die positiven Platten, wenn die auf denselben befindlichen Oxyde weich zu werden und sich abzulösen beginnen, aus dem Akkumulator nimmt. Dieselben werden sodann getrocknet und hierauf auf elektrolytischem Wege reduziert und oxydiert.

Verrichtung zur Verhütung falscher Angaben an Elektrizitätszählern mit Differentialwerk. H. Aron in Berlin. D. R. P. No. 72 938.

Bei Elektrizitätszählern, welche auf der Gangdifferenz zweier Uhr- oder Laufwerke beruhen, sollen falsche Angaben durch Stehenbleiben des einen Werkes verhindert werden, wobei auch das andere Werk angehalten wird. Die Vorrichtung (Fig. 14) besteht aus einem Anschlagestift m, gegen welchen Vorsprünge c und d an der Differentialwelle stossen, wenn er nicht rechtzeitig durch den Vorsprung f an einem, mit dem Kronrade in Eingriff stehenden Rade e durch Hebel b und k angehoben wird, wobei die Zahl der Vorsprünge c d u. s. w. an der Differentialwelle, sowie die Uebersetzung zwischen dem Rade e und dem zugehörigen Kronrade so zu wählen ist, dass die Vorrichtung erst bei einem vielfachen der zulässigen höchsten Abweichung des Zählers das Planetenrad am Kreisen und dadurch das weiterlaufende Werk am Gange verhindert.

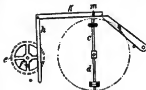


Fig. 14.

Elektrolytische Metallabscheidung. A. Coehn. D. R. P. No 75 482.

Die durch das Auftreten von Wasserstoff hervorgerufene schwammige Beschaffenheit von Metallniederschlägen soll vorteilhaft durch Anwendung des intermittierenden Stromes beseitigt werden. Die Anzahl der hierzu nötigen Stromunterbrechungen bestimmt sich nach der Menge des sich bei konstantem Strome entwickelnden Gases. So liess sich z. B. bei der Elektrolyse von Zinksulfat bei einer Stromdichte von 50 Amp. pro qm ein kompakter

starker Niederschlag bei ca. 50 Unterbrechungen in der Minute erzielen. Hierbei ist es nicht nötig, dass eine eigentliche Stromunterbrechung stattfindet, es genügt vielmehr eine beständige Umschaltung auf die verschiedenen Bädergruppen. Diese Umschaltung lässt sich durch eine Trommel bewirken, die zur Hälfte aus einem Nichtleiter besteht und von der zwei Bürsten zu je einer Bädergruppe führen. Die Umdrehung dieser Trommel erfolgt durch einen kleinen Elektromotor oder eine kleine Turbine.

Galvanisches Element mit in Umlauf erhaltener Erregungsflüssigkeit. Siegfried Markus in Wien. D. R. P. No. 75 834.

Bei diesem Element erhält die eine Elektrode eine schraubenförmige Gestalt und wird durch ein Uhrwerk oder einen Elektromotor in Umdrehung versetzt; die Erregungsflüssigkeit wird durch Drehung dieser Schraube in ständiger Bewegung erhalten. In den Schraubengängen selbst wird die Depolarisationsmasse untergebracht.

Behandlung geschmolzener Metalle, (besonders Roheisen) in einer Rinne durch den elektrischen Strom und Einblasen von Luftströmen. Nils P. Wikström D. R.-P. No. 76 606.

Das betreffende Metall (besonders geschmolzenes Roheisen, welches in Flusseisen oder Flussstahl umgewandelt werden soll) durchfliesst eine am Abstiche eines Schmelz- oder Hochofens befindliche geschlossene Rinne *R* (Fig. 15), um

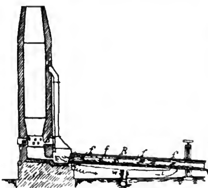


Fig. 15.

welche ein Windmantel gelegt ist; dieselbe enthält zahlreiche von oben nach unten verlaufende Windformen *f*, sowie eine in das durchfliessende Metall ragende Stromzuleitung *l*. Die Rinne selbst kann, um die Geschwindigkeit des durchfliessenden Metalles regulieren zu können, mittelst einer an ihrem unteren Ende angebrachten Spindel gehoben und gesenkt werden. Um den Strom zuführen zu können, sind zu beiden Seiten des Windverteilungsraumes der Ummantelung Kohleanschlussteile oder solche aus Metall in das die Rinne bildende Material eingefügt. Die Windzuführung geschieht durch den Rohrstutzen *a* (Fig. 16), der in Stopfbüchsendichtung zu verschieben ist. Das Durchleiten des Stromes durch das flüssige Roheisen soll eine stärkere Erwärmung

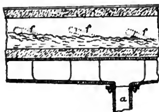


Fig. 16.

desselben herbeiführen, die eingeblasene Luft oder Gase hingegen sollen ev. unter Beimischung oxydierend oder reduzierend wirkender Stoffe, wie Eisenoxyd, Mangansuperoxyd oder Kohlenpulver, die Raffinierung und Entkohlung oder Rückkohlung des Eisens bewirken. Zur Beförderung dieser Prozesse kann man die Rinne mit geeigneten Stoffen ausfüttern.

Verfahren zur Herstellung der Elektrodenplatten für elektrische Sammelbatterien. Georg Eduard Heyl in Berlin. D. R.-P. No. 76 683.

Nach diesem Verfahren werden in die offene Giessform stabförmige Einlagen aus nicht wirksamer Masse in ihrer richtigen Stellung eingebracht. Nach Schliessen der Giessform wird das Träger- bezw. Gittermetall eingegossen, welches die Einlage gänzlich oder teilweise umschliesst, worauf das so hergestellte Gitter mit wirksamer Masse beladen wird.

Elektrodenplatte für Sammelbatterien. Eduard Franke in Berlin. D. R.-P. No. 76 698.

Die Elektrodenplatte besteht aus einer beliebigen Anzahl von kreisrunden Teilen, welche dadurch gebildet werden, dass um einen Mittelteil, der im Zentrum nach beiden Seiten einen rohrartigen Ansatz trägt, ein Ringkanal angeordnet ist.

Derselbe liegt zwischen Stegen und Streben, zwischen welchen, nach beiden Seiten versetzt, Durchbrechungen angebracht sind. — Der Zweck der Anordnung ist der, Räume, nämlich Ringkanäle zu schaffen, in denen beim Einstreichen der wirksamen Masse in die Platte das Gefüge der ersteren lockerer wird als an anderen Teilen, und die demzufolge die Ausdehnung der Masse aufzunehmen in der Lage sind.

Verfahren zur Reinigung von Zuckersäften durch Elektrolyse unter Benutzung löslicher Elektroden, welche Metall-Alkaliverbindungen geben. Gustav Schollmeyer, Bailenstedt, und Conrad Dammeyer, Ottleben. D. R. P. No. 76 853.

Die Säfte werden mittelst eines Gleichstromes von 7 - 14 Amp auf 1 qm etwa 10 Minuten lang elektrolysiert und zwar mittelst eines im Vorwärmer oder in einer Scheidepfanne angebrachten Systems von Zink- oder Aluminiumplatten. Hierbei bilden sich Alkaliverbindungen des Zinks oder Aluminiums, welche ausscheidend auf die Verunreinigungen der Säfte wirken sollen.

Poröse Zelle für elektrische Sammler u. dergl. Henry Riquelle in St. Josse ten Noode, Belgien. D. R.-P. 76 704.

Diese poröse Zelle für elektrische Sammler und dergleichen wird aus einem Asbestgewebe dadurch erhalten, dass solches zuerst in siedendes Wasser getaucht, dann allseitig mit einem Brei von Kaolin oder Porzellanerde überzogen, zwischen Walzen gebracht und dann in Stücke geschnitten wird. Letztere werden alsdann in Formen zu nahtlosen Hohlkörpern gepresst und in Oefen wie Porzellan gebrannt.

Elektrolyse von Salzlösungen unter Benutzung von Quecksilberelektroden. Hamilton Young Castner in London. D. R.-P. No. 77 064.

Das in einer Zellenabteilung durch Elektrolyse von Salzlösungen (z. B. von Kochsalzlösung) unter Benutzung einer Quecksilberelektrode in bekannter Weise erzeugte Amalgam (z. B. Natriumamalgam) wird behufs Zerlegung in seine Bestandteile (z. B. durch Wasser in Natronhydrat und Quecksilber) nach einer zweiten Abteilung gebracht, aus welcher das regenerierte Quecksilber wieder zurück nach der ersten Abteilung gelangt.

Diese Zirkulation des Amalgams bezw. Quecksilbers zwischen den einzelnen Zellabteilungen, wird dadurch erreicht, dass man die elektrolytische Zelle Kippbewegungen ausführen lässt. Zu diesem Zwecke ruht z. B. das hintere Zellenende auf einstellbaren Gelenkspitzen oder Schneiden B (Fig. 17), das vordere Ende hingegen auf Excentern F; durch die Rotation dieser letzteren wird die Zelle abwechselnd gehoben und gesenkt und das Amalgam bezw. Quecksilber von der einen Abteilung nach der andern unter der diese trennenden Scheidewand hinweg bewegt. Es findet eine derartige Regelung der Geschwindigkeit der umlaufenden Excenter statt, dass Zeit verbleibt, während deren das Amalgam bezw. Quecksilber in das Niveau gelangen kann.

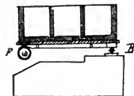


Fig. 17.

Herstellung von Kohlenstoffverbindungen der Erdalkalimetalle. L. M. Bullier. D. R. P. No. 77 168.

In einem elektrischen Ofen wird eine Mischung aus Kohlenstoff mit einem Oxyd des in Form seines Carbids zu gewinnenden Alkalierdmetalles erhitzt. Die nach dem Abkühlen resultierende, krystallinische, dunkelfarbige Masse besteht aus einem Carbid des in der angewendeten Mischung enthaltenen Metalles.

Aus 56 Teilen Calciumoxyd und 36 Teilen Kohlenstoff entsteht ein Carbid, dem etwa die Formel C_2Ca zukommt. Durch Kalküberschuss erhält man Carbide anderer Zusammensetzung. Auf gleiche Weise entstehen die Carbide des Baryums und Strontiums.

Die so erhaltenen Carbide dienen zu verschiedenen Zwecken. Sie liefern durch einfache Einwirkung von Wasser Acetylen, resp. Kohlenwasserstoffe wechselnder Zusammensetzung. 1 kg Calciumcarbid soll 440 l Acetylen liefern. Aus dem nach diesem Verfahren zu mässigem Preise hergestellten Acetylen, sollen weitere Derivate hergestellt werden, wie Dijodoform, Cyanwasserstoffsäure, Cyanverbindungen. Endlich soll das so erhaltene Acetylen zu Beleuchtungszwecken dienen; es polymerisiert sich unter der Einwirkung von Wärme und liefert eine Anzahl von Verbindungen, wie z. B. Benzol.

Bücher- und Zeitschriften-Übersicht.

Wiedemann, Gustav, Die Lehre von der Elektrizität. II. Auflage. 1. u. 2. Band. Mit zahlreichen Abbildungen. (Braunschweig, Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. 1893/94. Ladenpreis: Bd. I 26 M., Bd. II 28 M.)

Wiedemann's Lehre von der Elektrizität, von deren zweiter Auflage bis jetzt die ersten beiden Bände vorliegen, wird stets als das klassische Werk auf dem Gebiete der Publikationen über die Elektrizität bezeichnet werden müssen. Hervorgegangen aus der Lehre vom Galvanismus und Elektromagnetismus des Verfassers, von welcher die erste Auflage im Jahre 1861 erschien und welche, dem Fortschreiten der Wissenschaft entsprechend, bei jeder neuen Auflage (1874 zweite Auflage, 1882 erste Auflage der Lehre von der Elektrizität) in stattlicherem Umfange herausgegeben wurde, stellt dieses Werk gewissermassen ein Kompendium alles dessen dar, was heutzutage von dem Wesen der Elektrizität bekannt ist. Die vorliegende zweite Auflage ist gegenüber der ersten vollständig umgearbeitet und insbesondere ist die Anordnung des Stoffes eine wesentlich veränderte.

Jeder Abschnitt des Werkes ist ein in sich abgeschlossenes Ganzes, bei welchem die umfangreiche und oft schwer zu beschaffende Litteratur in vollständigster Weise benützt ist. Die während des Erscheinens des Werkes, welches fünf Bände umfassen wird, noch einlaufende Litteratur soll in einem Nachtrage ergänzt werden, so dass der Inhalt des Werkes, wenn es vollständig vorliegt, sich auf das Gesamtgebiet der Elektrizität bis in die neueste Zeit erstrecken wird.

Der erste Band umfasst die allgemeinen Eigenschaften der Elektrizität, und dieser Abschnitt wird durch die vorausgeschickte historische Einleitung ganz besonders interessant und fesselnd gemacht. An die Kapitel über Erregung der Elektrizität, Gesetze der elektrostatischen Wechselwirkung, über Elektroskope und Elektrometer schliesst sich der zweite Abschnitt über die Elektrizitätserregung durch Berührung heterogener Körper. In diesem, den Hauptteil des ersten Bandes und einen namhaften Teil des zweiten Bandes ausmachenden Abschnitte betrachtet der Verfasser die Reibungselektrizität und den Galvanismus unter gemeinsamen Gesichtspunkten. Der dritte Abschnitt (Band II) handelt von den Beziehungen zwischen Elektrizität und Wärme und es interessiert hier besonders der zu dem Gebiete dieser Zeitschrift in engster Beziehung stehende Teil IV über Elektrochemie, welcher vielleicht das einzige bis jetzt existierende umfassende Werk

über das Gesammtgebiet der Elektrochemie überhaupt darstellt und ein in sich vollkommen abgeschlossenes Ganzes bildet.

Auch hier ist eine geschichtliche Einleitung vorausgeschickt, doch ist bei den einzelnen Kapiteln stets wieder von neuem auf die Entwickelung und Geschichte zurückgegriffen. Es sind z. B. die Versuche Davy's über Elektrolyse des Wassers nicht nur detailliert beschrieben, sondern auch die Abbildungen aus der Originalabhandlung dieses Forschers beigegeben und überhaupt äusserst reichliche und sorgfältige Litteraturangaben beigefügt. Einzelne Kapitel, wie z. B. das über die Wanderung der Jonen sind in dankenswertester Weise in äusserst ausführlicher Diktion gegeben, wohl in der Absicht, das Verständnis dieser schwierigen Materien zu erleichtern.

Es würde zu weit führen, wollten wir auch nur einzelne Kapitel einer näheren Betrachtung unterwerfen, es kann vielmehr die Anschaffung und das genaue Studium dieses Werkes Jedem nur auf's Dringendste empfohlen werden, und dem Elektrochemiker umsomehr, als ja, wie oben schon erwähnt, das einzige existierende vollständige Werk über Elektrochemie in Wiedemann's Lehre von der Elektrizität enthalten ist. W.

Dr. J. Epstein, Ueberblick über die Elektrotechnik. Sechs populäre Experimental-Vorträge, gehalten im Physikalischen Verein zu Frankfurt a. M. Mit 36 Abbildungen. 2 Aufl. (Frankfurt a. M. Verlag von Johannes Alt. 1894. Preis M. 2,—.)

Der Inhalt des Werkchens stellt in der Form von 6 Vorträgen einen kurzen Ueberblick über das Gesamtgebiet der Eletrotechnik dar und es ist das Verständnis sowohl durch mannigfache Wiederholungen, als auch durch eine Anzahl von Abbildungen erleichtert. Die Darstellungsweise ist, da das Buch für Laienkreise berechnet ist, eine populäre und das Werkchen wird sicherlich für Jeden ein gutes Hülfsmittel sein, welcher sich über den Stand und die Erfolge der Elektrotechnik unterrichten will. L.

Schmehlik, R. (und W. H. Uhland), Sämtliche Patentgesetze des In- und Auslandes für den praktischen Gebrauch übersichtlich zusammengestellt. (Dresden. Verlag von Gerhard Kühtmann. 1894. Preis M. 2,—.)

Das Werkchen enthält die verschiedensten Patentgesetze in der alphabetischen Reihenfolge der betr. Länder, den internationalen Vertrag zum Schutze des gewerblichen Eigentums, den Vertag der südamerikanischen Staaten, das Klassenverzeichniss des deutschen Patentamtes u. s. w.

C. Gronert, Gesetz zum Schutz der Waarenbezeichnungen vom 12. Mai 1894. (Fischer's technologischer Verlag.)

Da das am 1. Oktober d. Js. neue Gesetz zum Schutze der Warenbezeichnungen gegenüber dem alten Gesetze vom 30. Nov. 1874 viele neue und wichtige Bestimmungen enthält, so dürfte der vorliegende von unserem geschätzten Mitarbeiter verfasste und mit Erläuterungen versehene Führer sicher in den weitesten Kreisen willkommen sein

Seydel's Führer durch die technische Literatur. Physik und Elektrotechnik. (Polytechnische Buchhandlung A. Seydel. Berlin 1894.)

Allgemeines.

Die Zahl der Patente auf dem Gebiete der Elektrochemie beträgt der „Elektrot Ztschr." zufolge in Deutschland etwa 70 jährlich; in Amerika war sie im Allgemeinen nicht viel höher, ist aber in dem letzten Viertel des Jahres 1893 auf 24 gestiegen, in dem gleichen Zeitraume sind in Grossbritannien 49 solcher Patente erteilt worden.

Die Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft in Berlin wird in einiger Zeit die Fabrikation von Kohlenstiften nach dem Verfahren von F. Hardtmuth & Co. in Wien aufnehmen. (El. Anz.)

Elektr. Kraftübertragungsanlage in Canada. Die Stanley-Kelley-Company beabsichtigt eine grosse Kraftübertragungsanlage an den Montmorency-Wasserfällen in der Nähe von Quebec zu errichten, und zwar wird dieselbe Zweiphasenstrom verwenden. Es kommen 3 Wechselstrommaschinen von je 675 PS zur Aufstellung, welche einen Strom von 5500 Volt erzeugen. Der letztere wird nach der etwa 13 km entfernt liegenden Stadt Quebec geleitet und zwar unter Benutzung von 4 Drähten für jeden der 3 Stromerzeuger. Der Leitungsverlust wird dabei mit 6 pCt. angenommen. Bei der Unterstation in der Stadt verwandeln Transformatoren den hochgespannten Strom in einen solchen von 2000 Volt, welches die Spannung für das Verteilungssystem sein soll. Diese Anlage wird Strom sowohl für Licht- als auch für Kraftzwecke liefern.

Aluminium-Fabrikation in Neuhausen. Die Fabrik liefert gegenwärtig 3 t pro Tag, und ist das Verfahren jetzt so weit vervollkommnet, dass das Kilogramm zu 3,20 M abgegeben werden kann. (El Anz. 4. Okt. 94)

Die Firma Dr. Paul Meyer, Ingenieur, Berlin O. versendet ihre neue elegant ausgestattete Preisliste über Messinstrumente für Gleichstrom, Schaltapparate, Regulierwiderstände und komplete Schaltungen. Die in derselen aufgeführten zeichnen sich durch praktische Konstruktion aus.

Der Firma **Schumann's Elektrizitätswerk** in **Leipzig**, welche durch den Bau ihrer Maschinen und Motoren ihres eigenen Systems bereits rühmlich bekannt ist, wurde auf der Weltausstellung in Antwerpen die goldene Medaille zuerkannt. Dieselbe Auszeichnung wurde dieser Firma vor Kurzem auf der Internationalen Ausstellung in Dresden zuteil

Vereine und Versammlungen.

Die Geschäftsstelle des Verbandes deutscher Elektrotechniker befindet sich von jetzt ab Berlin N. 24, Monbijou-Patz 3 und hat der Generalsekretär Herr Gisbert Kapp die Lei-

tung der Verbandsangelegenheiten am 24. September übernommen.

Berlin. Am 5. und 6. Oktober hat in Berlin die I. Jahresversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft getagt. An Vorträgen wurden gehalten: Prof. Dr. Ostwald: „J. W. Ritter, der Begründer der Elektrochemie"; Dr. Frölich: „Ueber praktische Anwendung des Ozons"; Prof. Dr. Vogel: „Über Lösung zusammengesetzter Anoden"; Dr. W. Borchers: „Versuche zur Nutzbarmachung der chemischen Energie der Kohlen als Elektricität"; Prof. Hein: „Eine Stromquelle zur Elektrolyse"; Dr. Le Blanc: „Ueber die Grenzen der Elektrolyse"; Prof. Dr. Nernst: „Über die Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten"; v. Bolton: „Eine Glühlampe mit Aluminiumzuleitern".

Patent-Übersicht.

Deutsche Patente.

Anmeldungen.

Kl. 12. F. 7282. Verfahren zur Darstellung von Amidophenolcarbonsäureestern durch elektrolytische Reduktion von Nitrocarbonsäureestern der Benzolreihe; Zusatz zum Patent No 75260. Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer und Co. in Elberfeld. — Vom 6. Januar 1894.

Kl. 12. St. 3914. Verfahren zur Darstellung von Hydrazonverbindungen durch elektrolytische Reduktion von Nitrokohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe. Eugen Straub, Berlin S, Blücherstr. 30. — Vom 23. Mai 94.

Kl. 48. C. 5077. Galvanoplattirverfahren Sherard Osborne Cowper-Coles, London, und Balduin Wake Walker, Southsea, Grfsch. Hants. England. — Vom 4. Mai 1894.

Kl. 53. O. 2011. Einrichtung zur elektrolytischen Reinigung von Wasser. Gustav Oppermann, Ostorf b. Schwerin, Meckl. — Vom 17. November 1893.

Kl. 75. C. 5099. Elektrolytischer Zersetzungsapparat Thomas Craney, Bay City, 624 Harrison Street, County of Bay, State of Michigan, V.St.A. — Vom 21. Mai 1894.

Kl. 75. K. 11678. Seifen-Diaphragma für elektrolytische Zwecke. Carl Kellner, Hallein. — Vom 18. April 1894.

Kl. 75. L. 8597. Verfahren zur Darstellung von festem Natriumpersulfat durch Elektrolyse Richard Löwenherz, Amsterdam. — Vom 12. Januar 1894.

Kl. 75. S. 8134. Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff mittels dunkler elektrischer Entladung. Siemens & Halske, Berlin S.W., Markgrafenstr. 94. — Vom 2. August 1894.

Ertheilungen.

Kl. 12. No. 77806. Verfahren zur Darstellung von Amidooxycarbonsäuren durch elektrolytische Reduktion von aromatischen Nitrocarbonsäuren; Zusatz zum Patent Nr. 75260. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — Vom 16. April 1893 ab.

Kl. 21. No. 78061. Einrichtung zur Hervorbringung eines Kreislaufes des flüssigen Elektrolyten in galvanischen Elementen und elektrischen Sammlern. F. Taylor, Wladormere-House, Stainforth Road Walthampstow, Grfsch. Essex, England. — Vom 10. Januar 1894 ab.

Kl. 40. No. 77896. Elektrischer Ofen; Zusatz zum Patent No. 74537. F. Chaplet, Paris. — Vom 19. Januar 1894 ab.

Kl. 40. No. 77907. Elektrolytisches Verfahren; Zusatz zum Patent No. 74530. F. M. Lyte, London. — Vom 10. April 1894 ab.

Kl. 40. No. 78236. Trennung von Nickel und Kobalt durch Elektrolyse. Dr. G. Vortmann, Wien. — Vom 10. Mai 1894 ab.

Kl. 48. No. 77745. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Kupfertrommeln mit Versteifungsrippen. Elmore's German & Austro-Hungarian Metal Company, London, und P. E. Preschlin, Schiadern a. d. Sieg. — Vom 4. März 1894. ab.

Kl. 48. No. 78132. Herstellung theilweise emaillirter, theilweise galvanoplattirter Metallgeschirre. A. Albert, Wien. Vom 26. Juli 1892 ab.

Übertragungen.

Kl. 21. No. 64533. Galvanische Batterie mit gleichmässiger Zuführung neuer Flüssigkeit. — Vom 26. November 1890 ab. Übertragen auf die Akkumulatoren-Werke, System Pollak, Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main.

Löschungen.

Kl. 21. No. 55016. Elektrolytischer Elektrizitätszähler mit rotirendem Flüssigkeitsbehälter.

Kl. 21. No. 61988. Elektrodenanordnung bei galvanischen Elementen.

Kl. 40. No. 33672. Verfahren zum Schmelzen von Erzen mittels Elektrizität

Kl. 40. No. 34730. Ofen zum Schmelzen von Erzen mittels Elektrizität; Zusatz zum Patent No. 33672.

Kl. 40. No. 35579. Neuerung an dem Verfahren zum Schmelzen von Erzen mittels Elektrizität; Zusatz zum Patent No. 33672.

Kl. 40. No. 36601. Neuerung an dem Verfahren zum Schmelzen von Erzen mittels Elektrizität; Zusatz zum Patent No. 33672.

Kl. 40. No. 36602. Neuerung an dem Verfahren zum Schmelzen von Erzen mittels Elektrizität; Zusatz zum Patent No. 33672.

Kl. 48. No. 3796. Verfahren zur elektrochemischen Metallätzung

Kl. 21. No. 12007. Bleistreifen als Leitungsmetall bei galvanischen Elementen.

Kl. 21. No. 12770. Bei galvanischen Elementen eine Verbindung der Kohle mit dem leitenden Draht, dadurch gekennzeichnet, dass der Draht fest um die Kohle gebunden ist.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21. No. 30564. Chromsäure-Diaphragma-Element, bei welchem eine Elektrode mit einem Diaphragma aus Pergament oder dergl. umgeben ist und Elektrode und Diaphragma ein Ganzes bilden. Richard Ziegler jun., Stuttgart, Olgastr. 48. — Vom 10. September 1894. Z. 426.

Kl. 21. No. 31040. An galvanischen Elementen die Ableitung der Elektrizität von der Kohle vermittels eines um die Kohle gedrehten Ableitungsdrahtes mit breiter untergelegter Metallplatte behufs grösserer Ableitungsfläche. Cäsar Vogt, Berlin S.W., Krausenstrasse 69. — Vom 25. September 1894. V. 514.

Kl. 21. No. 31113. Elektrische Maschine mit am Wellenlager befindlichem Ausbau für genaue Zentrirung des festen Teils zum beweglichen und mit einer Armatur aus leicht demontirbaren Segmenten. Brown, Boveri & Co., Baden. — Vom 22. September 1894. B. 3326.

Ausländische Patente.

Amerika.

No. 524229. Primärbatterie. William Walker jr., Birmingham, Frank R. Wilkins, Handsworth, and Jabez Lones, Smethwick, England. — Eingereicht am 27. Februar 1894.

No. 524291. Primärbatterie. William Walker jr, Birmingham, Frank R Wilkins, Handsworth and Jabez Lones, Smethwick, England. — Eingereicht am 4. Juni 1894.

No. 524656. Akkumulator. Barton C. van Emon, San Francisco, Cal., übertragen auf Geo. H. Rose and Gustav Sutro, San Francisco. — Eingereicht am 6. November 1893.

No. 524710. Herstellung von Elektroden Desmond G. Fritz Gerald, London. — Eingereicht am 7. November 1893.

No. 524843. Abtrennung von Batterieplatten. William L. Silvey, Dayton Ohio. — Eingereicht am 12. Februar 1894.

No. 524940. Behälter oder Zelle für elektrolytische Zwecke. Francis E. Elmore and Alexander S. Elmore, Leeds, übertragen auf The Elmore's American and Canadian Patent Copper Depositing Company Limited, London. — Eingereicht am 25. November 1892.

No. 525017. Akkumulator. Henry K. Hess, Syracuse, N.Y. — Eingereicht am 11 Oktober 92.

No. 525018. Akkumulator. Henry K. Hess, Syracuse, N.Y. — Eingereicht am 13. Februar 93.

No. 525235. Trockenbatterie. John J. Salomon, New York, N.Y, übertragen auf The Infinity Manufacturing Company, New York. — Eingereicht am 11. April 1894.

England.

No. 16425. Neuerung an Akkumulatoren. The Hess Storage Batterie Company, V.St.A.

No. 16686. Neuerung an galvanischen Elementen. Cäsar Vogt, London

No. 16696. Neuerung an elektrischen Niederschlagapparaten. Henry Le Roy Bridgman, London.

No. 16697. Neuerung an elektrischen Niederschlagapparatten. Henry Le Roy Bridgman, London

No. 16774 Neuerung an galvanischen Batterien Desmond Gerald Fitz-Gerald, London.

No 16775. Neuerung an galvanischen Batterien und elektrolytischen Elementen oder Behältern. Desmond Gerald Fitz-Gerald, London.

No. 16912. Isolirmasse. George Edward Heyl London.

No. 16913. Apparat zur Herstellung von Isolirstreifen. George Edward Heyl, London.

No. 17130. Neuerung an elektrisch beheizten Lötheisen. Paul Stotz und Friedrich Wilhelm Schindler-Jenny, London.

No. 17353. Neuerung im Beschicken von Primärbatterien. Samuel Miller and Charles James Grist, London.

No. 17369. Neuerung an Sekundärbatterien Ludwig Epstein, London.

No. 17510. Neuerung an elektrischen Niederschlagapparaten. Henry Le Roy Bridgman, London.

No. 17542. Neuerung in der Konstruktion der Bleiausfütterungen von Zellen oder Kasten der Akkumulatoren. John Evelyn Liardet, London.

No. 17566. Neuerung an Elektroden für Akkumulatoren und andere elektrische Apparate. Wilhelm Schäfer and Arthur Heinemann, London.

No. 17588. Neuerung an Kabeln und Leitern für elektrolytische und andere Zwecke. John Leith, Liverpool.

No. 17668. Zusammenstellung von Trockenbatterien ohne Klemmen und Drähte. Henry Nehmer, Ferdinand Nehmer and Thomas Adolphus Reynolds, London

No. 17741. Neuerung an galvanischen Batterien. Albert Lessing, Deutschland.

Frankreich.

No. 230422. Neuerung an Plathe's Akkumulatoren; Zusatz zum Patent vom 29. Mai 1893 (in Verbindung mit Leboeuf genommen) Blot. — Vom 27. März 1894.

No. 230889. Neuerung an Akkumulatoren; Zusatz zum Patent vom 16 Juni 1893. Dujardin. Vom 27. März 1894.

No. 237211. Elektroden aus einem Stück mit grosser Oberfläche für Akkumulatoren und ihre Herstellung. de Bicken und Debry. — Vom 21. März 1894.

No. 237266. Verfahren zur Herstellung einer elektrolysirten, desinfizirenden Lösung für den häuslichen Gebrauch oder in beliebigen Mengen je nach Bedarf. Société Française n'exploitation des procédés Hermite — Vom 23. März 1894.

No. 237350 Verfahren zur Herstellung von dichtem Kupfer auf elektrolytischem Wege, welches sich auch für andere elektrolytisch niederschlagbare Metalle anwenden lässt. Société de Cuivres de France. — Vom 27 März 1894.

No. 237419. Verfahren und Apparat zur Herstellung von reinem Aluminium. Soler und Pilliet. — Vom 30. März 1894.

No. 237606. Element für häusliche Beleuchtung. Chutaux. — Vom 7. April 1894.

No. 237669. Elektrodenplatte mit freier Ausdehnung für Akkumulatoren. Société de Construction méchanique et élastique du Nord. — Vom 10. April 1894.

(Aufgestellt durch das Patent- und technische Bureau von C. Gronert in Berlin.)

S. Fischer, Verlag, Berlin W., Steglitzerstr. 49. — Druck von A. Seydel & Cie., Berlin C., Neue Friedrichstr. 48.

Elektrochemische Zeitschrift.

Heft 9. 1894.

Über einige elektrochemische Versuche.

Von

A. Voigt.

Im Anschluss an die in der Zeitschrift für angew. Chemie, 1894, pag. 106, veröffentlichten elektrochemischen Versuche wurde später eine Reihe weiterer Experimente angestellt, durch welche der Einfluss ermittelt werden sollte, welchen das angewandte Lösnngsmittel sowie das Elektroden-Material auf das Endresultat des elektrolytischen Prozesses auszuüben imstande sei. Die hierbei zu Tage getretenen Erscheinungen bestätigen nun die bereits früher ausgesprochene Ansicht, dass geringe Aenderungen in den Versuchsbedingungen zu sehr verschiedenen Ergebnissen führen können, eine Erscheinung, die jedenfalls nicht allein in der hohen Reaktionsfähigkeit organischer Verbindungen begründet ist.

Es wurde zu nachstehend beschriebenen Experimenten als Ausgangsmaterial Nitrobenzol bezw. Anilin gewählt, nicht allein, weil die Reduktionsversuche organischer Nitroverbindungen mittelst Elektrolyse im Vordergrunde des Interesses stehen, sondern hauptsächlich, um es mit einfacheren Reaktionen zu thun zu haben, welche die Durchsichtigkeit des Prozesses möglichst erleichtern sollen.

Parallel mit den Reduktionsursachen des Nitrobenzols wurden Oxydationsversuche des Anilins ausgeführt, die allerdings nicht immer konform waren und dienten dabei Bunsen- sowie Daniellelemente als Stromquelle. Schwefelsäure, Essigsäure, Kalilauge, Wasser und Alkohol funktionierten, teils für sich, teils kombiniert, als Lösungsmittel, und Platin, Kohle oder Zink als aktives Elektrodenmaterial.

Der besseren Uebersicht wegen sollen die Oxydationsversuche des Anilins zuerst erwähnt werden. In Versuch I. wurden 50 g Anilin in 50 g Eisessig gelöst und in den Stromkreis von 4 Bunsenelementen, die auf Spannung geschaltet waren, eingeschaltet; als Anode diente ein Platinblech von 7 × 7 cm, während Quecksilber die Kathode bildete und sich in verdünnter Schwefelsäure befand; die zu elektrolysierende Lösung befand sich in einem porösen Thoncylinder, welcher von der verdünnten Schwefelsäure umgeben war. Nach 3 Stunden war das Anilin zum Teil zu Anilinschwarz oxydiert und hatten sich noch andere stickstoffhaltige Verbindungen gebildet von theerartigem Charakter, die sich nicht gut trennen und identifizieren liessen.

Zu Versuch II. wurden 50 g Anilin in 100 g Eisessig gelöst und 12 Stunden lang in den Stromkreis unter denselben Bedingungen wie oben, geschaltet. Ausser Anilinschwarz, Mauveïn und theerartigen Körpern von stark ammoniakalischem Geruch konnten hier noch 10 % Acetanilid isoliert werden; der grösste Teil des Anilins war aber auch hier unangegriffen geblieben.

Ferner wurden 20 g Anilin mit 15 g Toluidin zusammen in 150 g Eisessig gelöst; als Anode diente in diesem Falle ein Kohlenprisma von 150 qcm benetzter Oberfläche; im übrigen waren die Bedingungen wie oben. Die chemische Untersuchung ergab, dass neben viel Acetanilid auch die übrigen Oxydationsprodukte wie bei II. erhalten wurden; das Toluidin jedoch konnte beinahe gänzlich zurückgewonnen werden.

10 g Anilin, in 10 g Eisessig und 150 g Wasser gelöst, ergaben bei Anwendung einer Kohlenanode und unter Innehaltung der obigen Bedingungen ein besonders unerwartetes Resultat; nach halbstündiger Einwirkung des Stromes wurde eine Probe herausgenommen, wobei einige Tropfen der Lösung auf ein untergehaltenes Uhrglas verschüttet wurden; nach

kurzer Zeit erstarrten diese Tropfen zu einem Krystallbrei. Der Strom wurde nun unterbrochen und die ganze Flüssigkeit auf grosse Uhrgläser gegossen, wo sie bald erstarrte. Aus heissem Alkohol umkrystallisiert zeigt der Körper hexagonale perlmutterglänzende Krystalle von weisser Farbe, die stark sauer reagieren und bei über 260 Grad verkohlen; der Körper ist in Aether, Chloroform, Aceton unlöslich, in heissem Alkohol und kaltem Wasser schwer löslich; die Elementaranalyse ergab im Mittel von 3 Untersuchungen:

Gefunden:

51,80 pCt. C.
5,97 „ H.
7,85 „ N. (nach Dumas)

Berechnet:

32,19 pCt. C.
4,39 „ H.
7,69 „ N.

und ist der Körper vermutlich Acetylamidohydrochinon.



[OH_2 . C_6H_2NH . $C_2H_3O_2$].

Damit stimmt allerdings der gefundene hohe Wasserstoffgehalt nicht überein, und muss angenommen werden, dass derselbe von einer Verunreinigung herrührt.

Bei längerer Einwirkung des Stromes wird dieser Körper wieder zerlegt und es bildet sich Anilinschwarz. Auch bei Anwendung von 5 Daniellelementen konnte diese Verbindung in guter Ausbeute erhalten werden.

Schliesslich wurde noch ein fünfter Versuch gemacht und 10 g Anilin in 100 g Alkohol gelöst und mit Kalilauge versetzt bis zur eben eintretenden schwachen Trübung. Als Hauptprodukt ergab sich nach 12stündiger Stromeinwirkung an der Kohlenanode Azobenzol; Anilinschwarz und ähnliche Körper wurden hier nicht beobachtet.

Ueberblicken wir nochmals die aufgeführten Versuchsresultate, so sehen wir, dass das Anilin in konzentrierter essigsaurer Lösung zu Acetanilid



[C_6H_5 . NH . $C_2H_3O_2$]

und in verdünnter zu Amidohydrochinon oxydiert wird; das Anodenmaterial scheint hier weniger von Einfluss zu sein, oder besser gesagt, die Anwendung von Platin oder Kohle scheint das Endresultat weniger zu beeinflussen, und bei Versuch V. (alkoholische Kalilauge) tritt der Einfluss des Lösungsmittels noch mehr in Erscheinung. Bei den Reduktionsversuchen des Nitrobenzols werden wir auf ähnliche Fälle stossen.

Von 10 g Nitrobenzol in 100 g Eisessig und 10 g Wasser waren bei Anwendung einer Kohlenkathode und vier Daniells als Stromquelle (auf Spannung geschaltet) nach 16 Stunden ca. 20 pCt. zersetzt und zumeist in Anilin übergeführt worden; neben demselben hatten sich noch lebhaft gefärbte (rot und violett) Körper gebildet.

5 g Nitrobenzol in 200 g konzentrierter Schwefelsäure lieferten nach 24 Stunden ein ähnliches Ergebniss, nur waren hier noch bedeutend mehr Nebenprodukte gebildet worden, braune Krusten und theerige Substanzen, die sich nicht rein von einander trennen liessen; zum Teil sind dieselben in heissem Wasser, Aether und Alkohol mit roter Farbe löslich und färben sich mit konzentrierter Schwefelsäure dunkelgrün.

Ein günstigeres Resultat erhält man, wenn man 20 g Nitrobenzol, 50 g Alkohol und 50 g Schwefelsäure zusammenlöst und während 24 Stunden unter Innehaltung obiger Bedingungen mit einem Strom von 5 Daniells an der Kathode reduziert; es hat sich dann die Lösung in eine tiefschwarzgrüne Flüssigkeit verwandelt, die beim Neutralisieren mit Natronlauge rotviolett wird. Mit Aether ausgeschüttelt, erhält man 13 g einer öligen Substanz, die in geringen Mengen Azoxybenzol, 35 pCt. Anilin, wenig Nitrobenzol und mehr teerige Körper enthält.

Wurde jedoch die Kohlenkathode mit einer Zinkkathode vertauscht, so wurden unter sonst gleichen Bedingungen aus einer Lösung von 20 g Nitrobenzol in 120 g Alkohol und 120 g Schwefelsäure 80 pCt. des Nitrobenzols zersetzt und ca. 50 pCt. Anilin gewonnen.

Bei Anwendung einer alkalischen Lösung des Nitrobenzols — 20 g Nitrobenzol in 100 g Alkohol und Kalilauge bis zur eintretenden Trübung — bedeckt sich die Kohlenkathode bald mit einer orangegelben Kruste, die von der rauhen Oberfläche schwer zu entfernen war und dem Durchgang des Stromes ein grosses Hinderniss entgegensetzte; nach 12 Stunden konnten aus der Flüssigkeit 25 pCt. Azobenzol isoliert werden; Azoxybenzol und Hydrazobenzol liessen sich nicht nachweisen.

Wurde die Kohlenkathode durch Zink ersetzt, so waren nach 24 Stunden 90 pCt. des Nitrobenzols in Azobenzol verwandelt; freies Nitrobenzol konnte in der Lösung nicht mehr nachgewiesen werden.

Die Zahl der bei diesen Versuchen zur Anwendung gekommenen Lösungsmittel ist zwar eine sehr beschränkte, da unter anderm auch auf gute Leitfähigkeit Gewicht gelegt werden musste; immerhin ist der Unterschied im Resultat ein sehr lehrreicher, denn während bei Anwendung von Essigsäure und Schwefelsäure das Nitrobenzol wenigstens zum Teil bis zu Anilin reduziert werden konnte, abgesehen von den gebildeten Kondensationsprodukten, gelingt eine völlige Reduktion mit alkoholischer Kalilauge nicht, trotzdem dieselbe selbst schon ein Reduktionsmittel ist, hier kommt man nur bis zum Azobenzol (C_6H_5N . N . C_6H_5).

Der Grund hierfür ist wahrscheinlich in der Fähigkeit des Lösungsmittels, den zu elektrolysierenden Körper in Jonen oder Atome bezw Atomgruppen, Moleküle oder Molekülkomplexe zu spalten, zu suchen. Je nachdem, wie weit die Spaltung geht, werden sich dem Reduktionsmittel andere Angriffsflächen darbieten. Auf die Höhe der Ausbente und auf Bildung von störenden Nebenprodukten ist es jedenfalls von bedeutendem Einfluss, inwieweit das Lösungsmittel selbst durch die Elektrolyse angegriffen wird; durch Oxydation von Essigsäure oder Alkohol während des Prozesses, ergeben sich immer weitere Komplikationen, die den Gang des Prozesses trüben, wenn nicht gar seine Durchführung unmöglich machen.

Zu erwähnen ist noch, dass ausser den aufgeführten, andere Oxydationsprodukte des Anilins, wie z. B. Chinon, Hydrochinon, Amidophenol, Benzidin, Hydrazobenzol nicht nachgewiesen werden konnten.

Über die Arbeit bei der Elektrolyse.

Von

Theodor Gross.

I.

In einem Aufsatze „Ueber die Polarisation in gasfreien Flüssigkeiten“ stellte von Helmholtz die Bedingung auf, dass zur schwächsten, dem elektrolytischen Gesetze von Faraday entsprechenden Wasserzersetzung mindestens eine E. M. K. von 1,5 Daniell notwendig sei.*) Er erhielt diese untere Grenze, indem er die Wärme, die durch die chemischen Vorgänge im Daniell erhalten wird, als das Aequivalent der bei der Wasserzersetzung verbrauchten Arbeit ansah und letztere der Verbrennungswärme des gasförmigen Wasserstoffes gleichsetzte. Selbstverständ würde hieraus folgen, dass auch für die übrigen Elektrolyte ein von der Verbindungswärme ihrer Jonen abhängiges Minimum der E. M. K. gegeben ist.

Da aber thatsächlich auch Ströme mit weit schwächerer E. M. K., als ein Volt, durch Wasser fliessen können, das durch etwas Säure oder Salz leitend gemacht ist, so musste er für sie eine besondere Erklärung versuchen, auf die ich weiter unten zurückkommen werde. Später entwickelte er aus dem sogenannten zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie eine Formel, wonach die angenommene untere Grenze der E. M. K. bei der Wasserzersetzung von dem Druck der sich entwickelnden Gase abhängen sollte.[1])

Andere Autoren nehmen ebenfalls für die Zersetzungen der verschiedenen Elektrolyte notwendige untere Grenzwerte der E. M. K. an, aber über deren Bestimmung sind die Meinungen sehr geteilt. Herr Berthelot z. B. glaubt sie durch die Verbindungswärme der Jonen gegeben, während sie nach einer anderen Hypothese von der Intensität abhängen soll, mit der die Elektrizitäten an den Jonen haften.[2])

Neue Prinzipien für die Auffassung der Arbeitsvorgänge bei der Elektrolyse habe ich selbst bereits vor längerer Zeit veröffentlicht:[3]) da meine Erörterungen jedoch zum Teil in verschiedenen Abhandlungen zerstreut sind, so erlaube ich mir, sie hier im Zusammenhange darzulegen, indem ich sie nicht blos reproduzieren sondern wesentlich ergänzen werde.

Sehen wir zuerst, inwiefern die Annahme von Grenzwerten der E. M. K. bei der Elektrolyse durch Thatsachen begründet wird

Wird ein Strom von 1 Volt zwischen Platinelektroden durch verdünnte Schwefelsäure geleitet,[4]) so ist er unmittelbar nach seinem Schlusse verhältnissmässig stark, verschwindet aber bald bis auf einen

*) H. Helmholtz, Poggendorf's Annalen 150. S. 483–495.

[1]) H Helmholtz, Sitzungsbericht d. Akad. d. Wissensch z. Berlin, physik. math Klasse 28, Juli 1887.

[2]) m. vergl. M. Le Blanc, Zeitschrift für PhysikalChemie 8, Seite 299–330, 1891.

[3]) m vergl. Th. Gross, Beiträge zur Theorie des galvanischen Stromes, Sitzungsber. d. kais Akademie der Wissenschaft in Wien Mathem naturw. Klasse, Bd. XCVIII, Abtell. IIa, Juni 1889 und die weiter unten angeführten Abhandlungen desselben Verfassers.

[4]) H. Helmholtz a. a. O.

minimalen Rest, der unbegrenzte Zeit anhält. Der anfängliche stärkere Strom wird nun als eine Ladung des Voltameters aufgefasst. Es soll nämlich im vorliegenden Falle unter Voraussetzung des Gesetzes von Faraday die Stromarbeit geringer sein als die chemische Energie, die die Jonen bei ihrer Trennung aufnehmen, und daher durch den Verbrauch der Stromarbeit keine Abscheidung der Jonen, sondern nur ein Zustand bewirkt werden, der als eine Art von Spannung bezeichnet werden könnte, und so für ihr Freiwerden die Notwendigkeit eines Minimums der E. M. K. erwiesen sein. Dass nach Verlauf des Anfangsstromes kein wirkliches Geichgewicht eintritt, wird dann durch einen als Konvektion bezeichneten Vorgang zu erklären versucht. Danach soll der geringe Reststrom kein wirklich elektrolytischer sein, weil die E. M. K. unter dem für einen solchen als notwendig angenommenen Minimum liegt, und nur zu Stande kommen, wenn an der Anode Wasserstoff oder an der Kathode Sauerstoff vorhanden ist, die sich mit den zu ihnen geführten Jonen wieder zu H_2O verbinden und so einen dauernden minimalen Strom unterhalten sollen, für den die schwächste E. M. K. ausreicht.

Der als Ladung des Voltameters bezeichnete Vorgang ist nun aber durchaus nicht der Ladung eines Kondensators analog. Nach der letzteren hat das Potential auf den einzelnen Leitern des Ladungsstromes überall denselben Wert, aber die Differenz zwischen dem höchsten und dem niedrigsten Potentialwerte der Kette, d. h. ihre E. M. K., ist vor und nach der Ladung ungeändert. Hier dagegen soll die sogenannte Ladung des Voltameters durch Verbrauch von Stromarbeit erhalten werden, denn nur durch ihn könnte die mehrerwähnte Grenze der E. M. K. gesetzt sein. Durch Einschaltung des Kondensators wird also im Ausdrucke der Stromstärke der Widerstand unendlich, während im vorliegenden Falle durch Einschaltung des Voltameters die E. M. K. (annähernd) Null wird. Beides ist zwar für die Stromstärke gleich, nicht aber, wenn, wie hier, die Natur der E. M. K. und der Polarisation zu untersuchen sind. Derselbe Einwand ist selbstverständlich auch gegen vermeintliche Kondensatorströme in Salzlösungen geltend zu machen.

Der stärkere Anfangsstrom wird also nicht dadurch erklärt, dass man ihn auf Grund einer unbestimmten Analogie als Ladung bezeichnet. Genaueres über das Verhalten des Voltameters kann erst weiter unten festgestellt werden.

Die Erklärung des Reststromes kann ebenfalls nicht befriedigen. Es seien z. B. in verdünnter Schwefelsäure, die vollständig gegen die äussere Luft abgesperrt ist, nO aufgelöst, und es fliesse durch sie ein sogenannter Konvektionsstrom, der in der Zeit t zur Kathode $(n+n')$ H_2 und zur Anode $(n+n')$ O führe. Soll sich Wasserstoff nicht frei entwickeln, so müssen ausser den nO, die ursprünglich in der Flüssigkeit gelöst waren von den elektrolytisch entwickelten $(n+n')$ O noch n'O aufgezehrt sein. Endgültig abgeschieden wären also in dem Voltameter nur nO, während gleichzeitig in der Kette $(n+n')$ Zn gelöst wären.

Wenn nun, wie es die Konvektions-Hypothese annimmt, die Bindung der $(n+n')$ H_2 vollständig geschehen, und eine notwendige Bedingung für die Strombewegung sein soll, so dürfte das Freiwerden von nur nO im Voltameter auf $(n+n')$ Zn, die in der Kette gelöst werden, dem Gesetze von Faraday widersprechen, dessen Geltung die vorliegende Hypothese voraussetzt und durch dessen Aufhebung jeder Grund für sie fortfällt. Aber, auch wenn man dieses Bedenken nicht anerkennen will, ist sie nicht aufrecht zu halten.

Wenn H_2 sich von der Kathode löst, in die Flüssigkeit diffundiert und sich dort mit O verbindet, so kann durch diesen Vorgang die Polarisation allerdings verringert werden. Aber derselbe Strom, der die Jonen an die Elektroden auseinander treibt, kann sie nicht wiederum verbinden. Sie müssen daher, um zu diffundieren, vorher aus der Strombewegung ausgeschieden, d. h. getrennt sein. Die Diffusion beider Jonen setzt also eine vorhergehende wirkliche Elektrolyse voraus, die durch die Konvektion eben vermieden werden soll. Die Bindung des H_2 an den diffundierten O vermittelst Konvektion müsste demnach, wie bei Aufstellung dieser Hypothese auch angenommen wird, an der Kathode geschehen.

Soll nun in jedem Momente der gesamte zur Kathode geführte Wasserstoff sich mit dem an der Anode abgeschiedenen und zur Kathode diffundierenden Sauerstoffe zu H_2O verbinden, so würde dadurch die Strombewegung von der Diffusion abhängig; und da letztere von der Leitung verschieden ist, indem beide, wie gesagt,

den Sauerstoff nach entgegengesetzten Richtungen führen, so wäre dann in den Ausdruck der Stromstärke ausser dem Widerstande auch die Diffusion aufzunehmen, was gegen das Ohm'sche Gesetz wäre, das doch mit dem von Faraday bei den „Konvektionsströmen" vorausgesetzt wird. Es muss also ein Teil des in einem Momente zur Kathode geführten Wasserstoffes durch solchen Sauerstoff gebunden werden, der bereits in früheren Momenten von ihr aufgenommen ist, oder, was dasselbe sagt, der in einem Momente aus der Kathode entnommene Sauerstoff kann ihr nicht in demselben Momente quantitativ genau ersetzt werden; ihre Beladung mit Sauerstoff ändert sich folglich im Verlaufe des Stromes. Waren nun vor Schluss des letzteren, wie es notwendig ist, die Elektroden durch ganz gleiche Beladung mit demselben Gase oder durch Einschalten eines Gegenstromes ausgeglichen, so werden sie durch diese Änderung elektrisch ungleichwertig werden und eine E. M. K. besitzen, die der des „Konvektionsstromes" entgegengerichtet ist; da dieser andernfalls sich selbst steigern würde, was nicht stattfindet. Ganz analoge Schlüsse gelten offenbar auch, wenn in der Anode Wasserstoff vorhanden ist, der den zu ihr geführten Sauerstoff bindet und wenn ersterer diffundiert.

Der Reststrom lässt sich also nicht erklären, indem man ihn, um die erwähnte untere Grenze der E M. K. zu wahren, als einen sozusagen pseudoelektrolytischen auffasst, worin eine wirkliche Elektrolyse, sei es durch Diffusion allein, sei es durch die künstlichere Konvektion verhindert wird Denn, wie eben gezeigt, die Diffusion der Jonen setzt deren vorherige Trennung durch den Strom voraus, die Konvektion würde Polarisation bewirken, und der Nachweis, wie die E. M. K. des polarisierenden Stromes sie ausgleicht, wird nicht erbracht.

Werden Ströme mit zunehmender E. M. K. durch Salzlösungen geleitet, so sollen die für ihre Zersetzung notwendigen Grenzwerte der E. M. K. durch eine oberhalb dieser sehr schnelle Zunahme der Stromstärke erkennbar sein.*) Aber ein wirklicher Sprung der Stromstärke kann selbstverständlich nicht beobachtet werden und deren sehr schnelle Zunahme oberhalb einer gewissen Grenze der E. M. K. kann aus dem Verhalten der Polarisation abgeleitet werden, die dann ein relatives Maximum erreicht haben wird. Derartige Versuche können wohl ergeben, welchen Grenzwert die E. M. K. für eine irgendwie beträchtliche Zersetzung haben muss, sie können jedoch nicht die Frage lösen, ob eine theoretische Grenze der E. M. K. bei der Elektrolyse vorhanden ist

*) M. le Blanc a. a. O.

Betrachtet man die vorstehend erörterten Ströme unbefangen und unabhängig von allen vermeintlichen Forderungen der Theorie, so zeigt sich, dass ihr allgemeiner Verlauf durchaus mit den über die Polarisation bekannten Thatsachen übereinstimmt. Die Polarisation wächst beim Stromschlusse von Null an; daher entsteht zuerst der verhältnismässig starke Strom, der auf ein Minimum abnimmt, weil die E. M. K. des polarisierenden Stromes unter dem Maximum der Polarisation liegt.

Wird die Stromstärke durch Einschaltung von Widerständen geändert, so ändert sich auch die Polarisation, die unter den gegebenen Bedingungen mit der Stromstärke zunimmt, sodass stets nur ein minimaler Ueberschuss des polarisierenden Stromes bleibt.

Dass für die Wasserzersetzung eine vom Druck der abgeschiedenen Gase abhängige untere Grenze der E. M. K. notwendig ist, sollen Versuche beweisen, die wir nun erörtern wollen.*)

In einem Voltameter, das an das obere Ende einer U-förmigen mit Quecksilber gefüllten Barometerröhre angeschmolzen und woraus die Luft durch Auspumpen entfernt war, wurde verdünnte Schwefelsäure zwischen Platinelektroden elektrolysiert. Die sich entwickelnden Gase vereinigten sich in der Wölbung des Voltameters zu einer Blase, deren Vergrösserung das Eintreten der Elektrolyse anzeigen sollte. In einem zweiten ähnlichen Voltameter wurde die Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure ungefähr unter Atmosphärendruck vorgenommen.

Ueber der Schwefelsäure befand sich in ihm Knallgas, und die Zunahme von dessen Spannung, die durch den Gegendruck einer Quecksilbersäule gemessen wurde, sollte das Eintreten der Elektrolyse anzeigen.

So wurde gefunden, dass bei einem Drucke von 10 mm Wasser 1,64 Volt und bei 742 mm Quecksilber 1,82 Volt zu einer sichtbaren Wasserzersetzung notwendig waren.

*) H. Helmholtz a. a. O

Wie ohne weiteres klar ist, musste eine geringe elektrolytisch entwickelte Gasmenge unter einem Drucke von 10 mm Wasser weit leichter wahrnehmbar sein, als unter einem Drucke von 742 mm Quecksilber. Denn unter jenem war ihr Volumen etwa 1000 mal grösser als unter diesem, und die Zunahme der Spannung, die sie in dem zweiten Voltameter bewirkte, konnte nur verschwindend klein sein.

Hatte sich z. B. $^{1}/_{2000}$ ccm Knallgas unter einem Drucke von 742 mm Quecksilber entwickelt, so würde dessen Volumen in dem ersten Voltameter 0,5 ccm betragen haben und leicht sichtbar gewesen sein, in dem zweiten Voltameter aber, wenn es auch nur 50 ccm Gas fasste, worüber in dem Original keine Angabe gemacht wird, den Druck noch nicht um 0,01 mm vermehrt haben.

Ausserdem waren bei diesen Versuchen die für gasometrische Versuche notwendigen Vorsichtsmaassregeln ausser Acht gelassen, sodass sie schon aus diesem Grunde keine sicheren Ergebnisse liefern können.*)

Sie erklären sich aus dem Verhalten der Polarisation, ohne die Annahme einer unteren Grenze der E. M. K., die von dem Druck der entwickelten Gase abhängt. Denn bei E. M. K. K. der angegebenen Grösse ist die Polarisation noch nicht konstant, sondern nimmt mit der Stromstärke zu; sodass stets nur ein ganz geringer Ueberschuss des polarisierenden Stromes vorhanden war, und demgemäss auch nur eine sehr geringe elektrolytische Gasentwickelung erfolgte, die, wie gezeigt, unter dem geringen Druck sehr viel leichter wahrnehmbar sein musste als unter dem stärkeren.

Wurde die E. M. K. soweit gesteigert, dass sie um einen messbaren Betrag die Polarisation überstieg, so wurde die Gasentwickelung beträchtlicher und dann auch unter Atm Druck wahrnehmbar. Diese Versuche enthalten also nichts, was einer besonderen Erklärung bedürfte, sondern ihr allgemeiner Verlauf war aus dem Verhalten der Polarisation und dem Mariotteschen Gesetze vorherzusagen.

Nach dem Vorstehenden fordern die Thatsachen nicht die Annahme eines notwendigen Minimums der E. M. K. bei einer Elektrolyse. Vielmehr wäre, selbst wenn die Notwendigkeit eines solchen aus allgemeinen theoretischen Gründen folgen sollte, immer noch die Aufgabe zu lösen, die Theorie durch Thatsachen zu bestätigen und für bestimmte Elektrolysen einen bestimmten Grenzwert der E. M. K. nachzuweisen.

Ueberdies ist durch Versuche von Herrn **Bartoli** u. A. festgestellt, dass auch durch Ströme, deren E. M. K. weit unter der angeblich notwendigen Grenze liegt, Wasser wirklich zersetzt werden kann. Allerdings wissen diejenigen Autoren, die diese Thatsache anerkennen, eine genügende Erklärung für sie nicht zu geben.

So sollen gemäss der Theorie der chemischen Dissociation in einem Elektrolyten stets eine Anzahl Moleküle ihrer Dissociation nahe sein und zu deren Zersetzung die schwächste E. M. K. ausreichen.[1])

Der mittlere Wert der Arbeit zur Zersetzung eines Elektrolyten würde also, für gleichbleibende physikalische und chemische Bedingungen und die Masseneinheit berechnet, bei fortgesetztem Hindurchleiten des Stromes steigen, eine Annahme, zu deren Begründung Thatsachen nicht anzuführen sind und die auch dem Prinzip von der Erhaltung der Energie widerspricht. Denn nach ihr könnten bei Ausschluss äusserer Arbeit zur Ueberführung gleicher Quantitäten desselben Körpers aus gleichen Anfangs- in gleiche Endzustände verschiedene Arbeitsmengen erforderlich sein, was gegen das genannte Prinzip wäre.

Nach einer von Herrn **Wiedeburg** aufgestellten Hypothese neusten Datums[2]) soll das Gesetz von **Faraday** nur fordern, dass die Jonenmengen, die durch denselben Strom im Inneren verschiedener Lösungen transportiert werden, den elektrolytischen Aequivalenten proportional sind; von den an die Elektroden tretenden Jonen soll dagegen bei Strömen mit schwacher E. M. K. nur ein Theil neutralisiert und chemisch geändert werden und der andere nicht neutralisierte Theil die Polarisation bewirken.

Diese Hypothese ist doch aber ganz willkürlich. Ein Gesetz wie das von **Faraday**, dessen bisher angenommene Fassung durch alle bekannten Thatsachen bestätigt ist, dürfte doch nur auf Grund sicherer Beobachtungen, nicht aber zum Behuf einer Hypothese so wesentlich

*) m. vergl. Th. Gross: „Ueber die Anwendung des zweiten Hauptsatzes“ u. s. w. in Exner Repertorium. 1890, S. 473—489.

[1]) G. Wiedemann, Elektrizität II 1883 S. 914.

[2]) O. Wiedeburg, Wiedemann, Annalen 51 S. 302—345, 1894 und Zeitschrift für Physikal. Chemie 14. Bd., Hft. 1 S. 175—180 1894.

modifiziert werden, wie es durch vorstehende Annahmen geschieht.

Willkürlich ist auch die Annahme, dass die sich chemisch ändernden Jonen nicht polarisierend wirken.

Da die Erklärungsversuche der elektrolytischen Ströme mit schwacher E. M. K., von denen wir hier einen kurzen Ueberblick genommen haben, nicht als erfolgreich gelten können, ist eine systematische Untersuchung der bei der Elektrolyse wirksamen Arbeitsäquivalente geboten; denn nur so können sichere Grundlagen für die Lösung des Problems dieser Ströme erhalten werden. (Fortsetzung folgt.)

Über die Gehaltsbestimmungen von galvanischen Bädern.

Von
Dr. M. Krüger. (Fortsetzung.)

Die Analyse und Regeneration der Bäder.

Im Nachfolgenden sind einfache und leicht auszuführende Methoden der Analyse für die wichtigsten in Anwendung stehenden galvanoplastischen und galvanostegischen Bäder beschrieben und zugleich angegeben, wie auf Grund des analytischen Befundes eine Wiederherstellung arbeitender Bäder auszuführen ist. Allerdings ist dabei eine gewisse Portion chemischen Verständnisses vorausgesetzt; der strebsame Galvanotechniker wird aber wohl soviel chemische Kenntnisse besitzen oder sich zu erwerben suchen, dass er nicht nur die hier in Frage kommenden Verhältnisse bearbeiten, sondern auch verstehen kann. Die geringe Mühe, sich mit solchen Arbeiten vertraut zu machen, wird sich bald lohnen und in ihm insbesondere auch die Freude an seinem schönen Berufe wach erhalten.

Das saure Kupferbad.

Dieses Kupferbad findet seine vorzüglichste Anwendung bei der Ausführung galvanoplastischer Niederschläge, Reproduktionen oder Ueberzüge, und stellt eine mit Schwefelsäure angesäuerte Kupfervitriollösung vor, welche für gewöhnlich 18—20% Kupfervitriol ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) und 3—6% konz. Schwefelsäure (H_2SO_4) enthält, also im Liter 180—200 g Kupfervitriol und 30—60 g Schwefelsäure besitzt. Für die Analyse eines solchen Bades kommen nur die Bestimmung von freier Schwefelsäure und von Kupfervitriol in Betracht.

I. Die Bestimmung der freien Schwefelsäure geschieht auf titrimetrischem Wege, indem man Normal-Natronlauge bis zur Neutralisation zugibt, was man mit Hilfe einer Tüpfelreaktion auf Congopapier erkennt.

Die Normalnatronlauge bereitet man sich ganz nach dem in der Einleitung gegebenen Schema der Darstellung der Normalschwefelsäure. Man löst 60 g reines Natriumhydroxyd ($NaOH$ mit etwas H_2O) in einem Mischzylinder in etwa 800 ccm Wasser auf und titriert mit einer abgewogenen Menge reiner krystallisierter Oxalsäure unter Zuhilfenahme einer alkoholischen Phenolphtaleïnlösung als Indikator. Nach dem erhaltenen Resultat führt man die genaue Verdünnung zur Normallösung (0,04 g $NaOH$ im ccm) aus. 1 Mol Oxalsäure $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O = 126$ entspricht 2 Mol $NaOH = 80$ Gewichtsteilen.

Verfügt man über eine Normalschwefelsäure, so kann man damit die Einstellung der Normalnatronlauge vornehmen, nach dem sich ergebenden Resultat die Verdünnung ausführen und dann prüfen, ob nun wirklich 1 ccm der Normalschwefel-

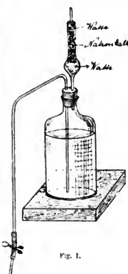


Fig. 1.


Fig. 2.

säure genau 1 ccm der Normalnatronlauge entspricht. Hierbei verwendet man Methylorange als Indikator und benützt 10 ccm der zu prüfenden Lösung. Die genaue Ausführung ist wie schon bemerkt analog der bei der Normalschwefelsäure.

Die so dargestellte Normallösung schützt

man vor Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft dadurch, dass man ein mit Natronkalk gefülltes Rohr auf den Flaschenhals vermittelst eines durchbohrten Gummistopfens luftdicht aufsetzt (Fig. 1). Die Entnahme der Lösung erfolgt vermittelst des mit Quetschhahn verschliessbaren Heberrohres.

Mit dieser Normalnatronlauge, die öfters mit Hilfe der Normalschwefelsäure oder einer abgewogenen Menge Oxalsäure auf ihre Konstanz zu prüfen ist, führt man die Titration des Kupferbades in folgender Weise aus. 10 ccm des Kupferbades werden mittelst einer Pipette (d. i. einer solchen, die bis zu einer am Hals angebrachten Marke 10 ccm fasst) in ein Becherglas genau abgemessen, mit Wasser verdünnt, auf etwa 40° erwärmt und nun aus einer Hahnbürette Natronlauge unter beständigem Umrühren mit einem Glasstab langsam zulaufen gelassen (Fig. 2). Von Zeit zu Zeit prüft man die Reaktion der Lösung, indem man einen Tropfen derselben auf Congopapier (mit Congorot gefärbtes Filtrierpapier) bringt. Im Anfang wird dasselbe von noch vorhandener freier Schwefelsäure blau gefärbt, die Färbung nimmt mit fortschreitender Neutralisation immer mehr an Intensität ab und bei beendigter Neutralisation bleibt das Congopapier unverändert.

Selbstverständlich müssen die einzelnen Tüpfelproben immer auf neuen trockenen Partien des Congopapiers vorgenommen werden.

Hat man den Punkt erreicht, wo das Papier eben nicht mehr verändert wird, so unterbricht man das Zutröpfeln der Natronlösung und kann nun aus der verbrauchten Anzahl ccm derselben die im Kupferbad vorhandene Menge Schwefelsäure nach folgender Ueberlegung berechnen. Von der Normalnatronlauge entspricht ein ccm einem ccm der normal gedachten Schwefelsäure, also 0,049 g H_2SO_4. Durch Multiplication der Anzahl ccm Natronlauge mit dieser Zahl 0,049 erhält man demnach die Menge Schwefelsäure in den bei der Probe angewandten 10 ccm des Kupferbades, folglich die Menge der Schwefelsäure in 1 l = 1000 ccm durch Multiplication der so erhaltenen Zahl mit 100. Oder einfacher, indem man sofort die Anzahl ccm der Natronlauge mit 4,9 (= 0,049 · 100) multipliciert.

Beispiel: Zur Neutralisation von 10 ccm des Kupferbades seien 6,35 ccm Normalnatronlauge verbraucht worden, dann ist die Menge Schwefelsäure im Liter dieses Bades 6,35 · 4,9 = 31,12 g. Enthielt die ursprünglich bereitete Lösung des Kupferbades 30 g Schwefelsäure pro Liter, so hätte also die Schwefelsäure um 1,12 g zugenommen, was noch nicht von Nachteil sein wird.

Hat man sich ein Kupferbad nach bestimmter Vorschrift hergestellt, so kann man die zur Neutralisation nötige Zahl ccm der Normalnatronlauge sehr einfach vorher ausrechnen und bei einer auszuführenden Analyse einen gewissen Teil dieser Anzahl sofort zulaufen lassen, während man den Rest und etwaigen Ueberschuss bei gleichzeitig auszuführenden Tüpfelproben langsam nachtropfen lässt. Ein mit 30 g Schwefelsäure pro Liter angestelltes Kupferbad enthält in 10 ccm 0,3 g H_2SO_4, welche aber durch 0,3 : 0,049 = 6,12 ccm Normalnatronlauge genau neutralisiert werden. Man kann also sicher 4—5 ccm der Natronlauge sofort zufliessen lassen, ohne eine Ueberneutralisation befürchten zu müssen und dann den noch notwendigen Rest mit Hilfe der Tüpfelreaktion auf Congopapier feststellen.

Ein sich ergebender Unterschied mit der vorher berechneten Zahl zeigt zudem sofort den Grad der Veränderung des Kupferbades an. (Fortsetzung folgt.)

Referate.

Die chemische Theorie der Akkumulatoren. C. J. Wade. (Electrician 1894. 855. 657. 688. 722 ff.).

Bei den Versuchen unter den verschiedenen Theorien über die Wirkungsweise von Bleizellen diejenige zu bestimmen, welche am genauesten den Thatsachen entspricht, müssen zwei Möglichkeiten in Berücksichtigung gezogen werden. Zunächst die, durch direkte quantitative Analyse der Elektroden und des Elektrolyten in verschiedenen Stadien der Ladung und Entladung unter Berücksichtigung der entsprechenden physikalischen Verhältnisse (elektrischer Widerstand der Zelle, Farbe und Aussehen der Elektroden u. s. w.) zu richtigen Resultaten zu kommen. Die zweite Möglichkeit liegt in den Resultaten, welche auf indirektem Wege durch Vergleichung der beobachteten E. M. K. der Zelle mit den durch Berechnung thermochemischer Worte gefundenen Ergebnissen erhalten werden.

Aus dem dritten Faraday'schen Gesetze folgt, dass die Gewichte der Komponenten oder Jonen, in welche ein Elektrolyt zerlegt wird, dessen chemischen Aequivalentgewichten proportional sind. Es folgt also, dass, wenn die Gewichtsmenge irgend eines Elementes, welche durch eine gegebene Strommenge abgeschieden wird, bekannt ist, das elektrochemische Aequivalent aller anderen Elemente bestimmt werden kann. Dies wird praktisch erreicht, indem man die chemischen Aequiva-

ieatgewichte mit dem elektrochemischen Aequivalent des Wasserstoffes multipliziert. Den neuesten Bestimmungen zufolge beläuft sich das letztere in Grammen per Coulomb auf 0,00001038.

Die bei einer elektrolytischen Zersetzung geleistete Arbeit wird augenscheinlich durch das Produkt der durch den Elektrolyten gegangenen Elektrizitätsmenge und der E. M. K., welche zur Zersetzung nötig war, ausgedrückt, daher

$$W = QE,$$

wobei W die geleistete Arbeit in Wattsekunden, Q die Elektrizitätsmenge in Coulombs und E die E. M. K. in Volts ausdrückt.

Bezeichnet man mit H die Anzahl der Calorien, welche durch Wiedervereinigung der getrennten Componenten eines Elektrolyten frei werden und mit e deren elektrochemisches Aequivalent, dann ist eH die bei der Wiedervereinigung einer solchen Anzahl von Jonen, wie sie durch ein Coulomb in Freiheit gesetzt werden, entstehende Wärmemenge und JeH das elektrische Aequivalent dieser Wärmemenge in Wattsekunden. (J = Joule's Coefficient).

Wenn nun eine Elektrizitätsmenge von Q Coulombs durch den Elektrolyten gegangen ist, so wird die Q-fache Menge des Elektrolyten zersetzt und die Q-fache Menge an Energie freigemacht, es ist daher:

$$W = QJeH$$

und daher $QE = QJeH$

und $E = JeH$.

Bezeichnet man das chemische Aequivalent eines Elementes mit c, das des Wasserstoffes mit h, so ist:

$$e = hc$$

daher: $E = JhcH$

$= 4{,}2 \times 0{,}00001038 \times cH$ (1 Cal = 4,2 Wattsekunden)

$= 0{,}0000436\ cH$.

Diese Gleichung, welche die zur Zersetzung in einem Elektrolyten geringste nötige E. M. K. ausdrückt, giebt, auf Sekundärbatterien angewandt, die zur Ladung derselben nötige E. M. K. an. Dieselbe kann ebenso zur Berechnung der von Primärzellen hervorgebrachten E. M. K., oder der E. M. K. bei der Entladung von Sekundärzellen benutzt werden. Es ist zu beachten, dass durch den inneren Widerstand entstehende Energieverluste nicht in Rechnung gezogen sind, da ja nur die E. M. K. und nicht die P.D. (Potentialdifferenz) berechnet wurde.

Zum Verständnis der folgenden Ausführungen sei daran erinnert, dass der Ausdruck

$$[H_2O] = 68360$$

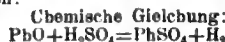
bedeutet, dass die Bildungswärme von 18 gr Wasser aus 2 gr Wasserstoff und 16 gr Sauerstoff 68360 Calorien beträgt; und Symbol Aq gebraucht wird, um bei Lösungen grössere Wassermengen anzudeuten, so bedeutet z. B.

$$[H_2SO_4, Aq] = 17860$$

die bei der Verdünnung von 89 gr Schwefelsäure auftretende Wärmemenge in Calorien. Wo bei der Vereinigung Wärme gebunden wird, wird der Zahl der Calorien das negative Vorzeichen vorgesetzt, z. B.

$$[H_2O, O, Aq] = -23060$$

heisst, dass die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd in wässriger Lösung eine Wärmemenge von 23060 Calorien absorbiert. Die bei der Lösung von Bleioxyd in Schwefelsäure auftretende Wärmemenge berechnet sich folgendermassen:



Chemische Gleichung:

$$PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O.$$

Thermochemische Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}[Pb, SO_4] + [H_2, O] - [Pb, O] - [H_2, SO_4, Aq] \\ 112970 + 68360 - 50300 - 107530\end{matrix}\right\} = 23500$$

Die Beziehungen der Bildungswärme zu den Atomgewichten des resultierenden Körpers und seiner Komponenten ergeben leicht deren Anwendung zur Berechnung der E. M. K., denn die Ausdrücke stellen durchweg den Wert für (cH × Wertigkeit) dar, es ist deshalb

$$E = \frac{0{,}0000436 \times \text{Bildungswärme in Calorien}}{\text{Wertigkeit.}}$$

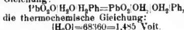
Nun sind alle Gleichungen über Batterien zweiwertig, d. h. sie entsprechen entweder den beim Transport von 2 Wasserstoffatomen entstehenden Werten oder deren Aequivalent, daher

$$\frac{0{,}0000436 \times 46000 \text{ Calorieen}}{2} = 1 \text{ Volt}$$

$$\text{und } E = \frac{\text{Bildungswärme in Calorien}}{46000.}$$

Die chemischen Veränderungen bei der Entladung haben mehr Beachtung gefunden, als die bei der Ladung. Die E. M. K., bei der Entladung, welche der Theorie entspricht, kann nach eben dargelegten Methoden aus der Theorie abgeleitet werden; die wirkliche E. M. K., gegen welche sie verglichen werden muss, ist die, welche sich während der normalen Entladung einer Zelle ergiebt. Da abnorme Zustände für sich betrachtet werden müssen, handelt es sich hier also um eine mittlere E. M. K. von 2,0—1,9 Volts.

Nimmt man an, dass die metallischen Bestandteile der Elektroden keinen Anteil an den Reaktionen nehmen, und die gesammte Energie der Zelle durch die Wiedervereinigung des in ihren Poren okkludierten Wasserstoffs und Sauerstoffs entsteht, so ist die elektrolytische Gleichung:



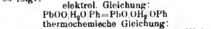
$$PbO_2O|H_2O|H_2Pb = PbO_2|OH_2|OH_2|Pb,$$

die thermochemische Gleichung:

$$[H_2O] = 68360 = 1{,}485 \text{ Volt.}$$

Nimmt man aber an, dass beide Elektroden durch die Bildung von Bleioxyd Anteil nehmen, so folgt:

elektrol. Gleichung:



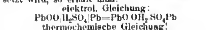
$$PbOO|H_2O|Pb = PbO|OH_2|OPb$$

thermochemische Gleichung:

$$[Pb, O] - [PbO, O] = 50300 - 12000 = 38300 = 0{,}82 \text{ Volt.}$$

Bei der Annahme, dass Schwefelsäure der wirkliche Elektrolyt sein muss, der an der negativen Elektrode durch Bildung von Bleisulfat wirkt, während an der positiven Elektrode wie vorher eine Bildung von Monoxyd stattfindet, so dass jedes verbrauchte Molekül Schwefelsäure durch ein Molekül Wasser ersetzt wird, so erhält man:

elektrol. Gleichung:



$$PbOO|H_2SO_4|Pb = PbO|OH_2|SO_4Pb$$

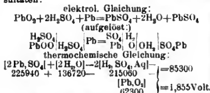
thermochemische Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}[Pb, SO_4] - [H_2 SO_4 Aq] + [H_2O] - [PbO, O] \\ 112970 - 104630 + 68360 - 12000\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}64700 \\ = 1{,}4 \text{ V.}\end{matrix}$$

Bei einem spezifischen Gewichte der Schwefelsäure von 1,280 ($1 H_2SO_4\ 9 H_2O$) würde sich hier für die E. M. K. der höchste Wert ergeben.

Ausser diesen wurden noch verschiedene andern Theorien aufgestellt, so nimmt z. B. **Fitzgerald** die Bildung eines Sesquioxydes Pb_2O_3 an.

Die am allgemeinsten angenommene Theorie der direkten Bildung von Bleisulfat an beiden Elektroden durch zwei Moleküle Schwefelsäure, die ihrerseits wieder durch zwei Moleküle Wasser ersetzt werden, führt zu folgenden Resultaten:



elektrol. Gleichung:

$$PbO_2 + 2H_2SO_4 + Pb = PbSO_4 + 2H_2O + PbSO_4$$

(aufgelöst:)

$$\begin{array}{l|l|l} H_2SO_4 & & \\ PbOO & H_2SO_4 & Pb \end{array} = \begin{array}{l|l|l|l} SO_4 & H_2 & & \\ Pb & O & OH_2 & SO_4Pb \end{array}$$

thermochemische Gleichung:

$$\left.\begin{array}{l} [2Pb, SO_4] + [2H_2O] - 2[H_2, SO_4, Aq] - \\ 225940 + 136720 - 215060 - \\ [Pb, O_2] \\ 62300 \end{array}\right\} \begin{array}{l} = 85300 \\ = 1{,}855 \text{ Volt.} \end{array}$$

Dieser Wert nähert sich schon mehr der beobachteten E. M. K., erreicht sie aber noch nicht.

Nimmt man hingegen mit **Armstrong** und **Robertson** an, dass die Bildung eines Schwefelsäurehydrates stattfindet, so ergiebt sich:

$$\left.\begin{array}{l} [2Pb, SO_4] + [2H_2, O] - [2H_2SO_4] \quad [Pb, O_2] \\ 225940 + 136720 - 179360 - 62300 \end{array}\right\} \begin{array}{l} = 1.1000 \\ = 2{,}63 \text{ V.} \end{array}$$

Es ist dies dasselbe Resultat, wie bei der vorigen Gleichung, vermehrt um die bei dem vollständigen Hydrieren von 2 Mlk. Schwefelsäure entstehende Energie (2×35700 Calorien = 0,775 Volts) und ist fast doppelt so viel zu hoch, als der vorhergehende Wert zu niedrig war.

Gladstone und **Hibbert** haben die E. M. K. bei allen Verdünnungen der Schwefelsäure gemessen; die erhaltenen Resultate zeigt Curve c in Fig. 3.

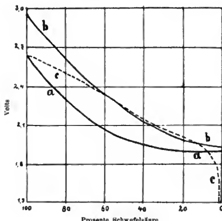
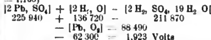


Fig. 3.

Es kann aber angenommen werden, dass nur der mittlere Teil dieser Curve thatsächlich den Resultaten entspricht, die anderen Teile weichen infolge der Bildung basischer Sulfate und Oxyde ab. Die durch thermochemische Berechnung erhaltene Kurve ist mit *a* bezeichnet.

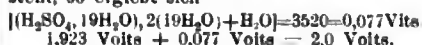
Bei allen bisherigen Berechnungen, sowie bei Berechnung der Kurve *a*, wurde ein Umstand nicht mit in Betracht gezogen. Da bei der Reaktion die beiden Moleküle Schwefelsäure von dem Wasser, mit welchem sie verdünnt sind, sich loslösen, so verdünnt dieses freiwerdende Wasser die zurückbleibende Schwefelsäure; das gleiche thun die durch die Reaktion entstehenden zwei Moleküle Wasser. Hierdurch entsteht wiederum elektrische Energie.

Zieht man diese Betrachtung bei Aufstellung der Gleichung nicht mit herbei, so lautet diese: (bei 22,3 % H_2SO_4; Spez.-Gew. = 1,163)



$$\begin{array}{l} [2Pb, SO_4] + [2H_2, O] - [2H_2, SO_4, 19H_2O] \\ \quad 225\,940 + 136\,720 - 211\,870 \\ \qquad - [Pb, O_2] = 88\,490 \\ \qquad - 62\,300 = 1{,}923 \text{ Volts} \end{array}$$

Addiert man hierzu den Wert der durch weitere Verdünnung der Schwefelsäure entsteht, so ergiebt sich



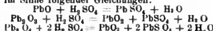
$$[(H_2SO_4, 19H_2O), 2(19H_2O) + H_2O] = 3520 = 0{,}077 \text{ Vlts}$$

$$1{,}923 \text{ Volts} + 0{,}077 \text{ Volts} = 2{,}0 \text{ Volts.}$$

Die Kurve, welche entsteht, wenn man diese Werthe mit in Betracht zieht, ist mit *b* bezeichnet, und **dieselbe fällt in der That mit derjenigen zusammen, welche man durch Messungen der E. M. K. erhält**, wenn man 10 bis 65 prozentige Schwefelsäure (Spez.-Gew. 1,070 bis 1,570) anwendet.

Geht man nach dieser thermochemischen Betrachtung über die Entladung zu rein chemischen Erwägungen über, so erübrigen sich Betrachtungen über die Theorie der okkludierten Gase, da dieselbe nach den Ergebnissen der Untersuchungen von **Gladstone**, **Tribe**, **Frankland** u. A. hinfällig geworden ist. Die Entladungsreaktionen beschränken sich demnach auf die Bildung einer oder beider von zwei Klassen von Komponenten, nämlich **Oxyde** (niederiger als PbO_2) und **Sulfate**.

Keines der Oxyde des Bleis (mit Ausnahme des Paroxydes PbO_2) kann unangegriffen in einer Lösung existieren, welche mehr als einen kleinen Prozentsatz freier Schwefelsäure enthält, dieselben verändern sich vielmehr darin im Sinne folgender Gleichungen:



$$PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O$$

$$Pb_2O_3 + H_2SO_4 = PbO_2 + PbSO_4 + H_2O$$

$$Pb_3O_4 + 2H_2SO_4 = PbO_2 + 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Die vollständige Umwandlung in der Zelle geht zwar langsam vor sich, da das entstandene unlösliche Bleisulfat die Poren verstopft und den Zutritt weiterer Schwefelsäure zur Masse verhindert, trotzdem wäre es falsch anzunehmen, dass in den Bleizellen Oxyde **gebildet** werden bei Gegenwart freier Schwefelsäure, ausser es müssten ihre chemischen Eigenschaften auf die eine oder die andere Weise geändert werden. Zweifellos trat in den früheren Formen gepasteter Zellen eine unvollständige Sulfatbildung, begleitet durch Bildung von Monoxyden ein, in diesen Fällen war eben der Zutritt der Schwefelsäure zu den Poren des aktiven Materiales ungenügend.

Während die Annahme einer Bildung von Oxyden allen chemischen Gesetzen widerspricht, so scheint es auch auf den ersten Anblick im Widerspruch mit allen Gesetzen der Elektrolyse zu stehen, soweit die positive Elektrode in Betracht kommt, eine direkte Bildung von Sulfat anzunehmen, und um diesen Punkt mit der Theorie in Einklang zu bringen, nahm man

zwei Reaktionsphasen an: Reduktion des Superoxydes zu Monoxyd auf regelrechtem elektrolytischem Wege und dann sofortige Umwandlung des Monoxydes in das Sulfat unter Wärmeentwicklung durch „sekundäre“ oder „lokale“ Einwirkung. Mit Ausnahme von Swinhurne, der direkte Sulfatbildung annimmt, ist diese Theorie bis auf den heutigen Tag allgemein. Die „elektrische Schwierigkeit“ liegt hauptsächlich darin, zu begreifen, wie es möglich ist, irgend eine E. M. K. von einer Zelle zu erhalten, an welcher derselbe Bestandteil an beiden Polen sich bildet und wie dieselbe der Summe beider Effekte proportional sein kann. Man denkt dabei, dass der Vorgang sich analog demjenigen abspielen müsse, wenn zwei Zinkplatten sich in verdünnter Schwefelsäure lösen und hierbei ihre E. M. K. gegenseitig neutralisieren. Dieser Einwand ist nur ein oberflächlicher, gegründet auf irrtümliche Anschauungen darüber, was für einen galvanischen Vorgang und was für die Entstehung der E. M. K. massgebend ist.

Es ist das Ziel der modernen Theorien über galvanische und elektrolytische Vorgänge, zu zeigen, dass die alten Unterscheidungen zwischen „primären“ und „sekundären“ Vorgängen künstliche sind und nicht aufrecht erhalten werden können. Erst vor wenigen Monaten hat Ostwald diesen Punkt in einem Vortrage: „Die theoretische Elektrochemie der Gegenwart und die praktische der Zukunft“ erörtert und gezeigt, dass alle Vorgänge, da sie durch die Endprodukte an jedem Pole hervorgebracht werden, in gleicher Weise als elektrolytische zu betrachten sind. — Der einzige Vorgang, der immerhin als „sekundärer“ bezeichnet werden kann, ist die Reaktion, die in dem Lösungsmittel, nicht aber an den Elektroden vorgeht.

Was die negative Elektrode anbetrifft, so stellt sich der Annahme ihrer direkten Umwandlung in das Sulfat keine Schwierigkeit entgegen, im Gegenteil scheint dies der einzig mögliche Vorgang zu sein.

Wie stehen nun diese chemischen und elektro-chemischen Betrachtungen mit den direkten Beobachtungen und Untersuchungen im Einklang?

In Anbetracht der Schwierigkeiten der chemischen Analyse stehen nur wenige systematische Untersuchungen zur Verfügung. Die schon erwähnten Untersuchungen von Gladstone, Tribe und Frankland ergaben, dass sich Bleisulfat in der Entladung mit wachsenden Mengen bildete und das normale Produkt an jeder Elektrode war. Diese Resultate wurden sieben Jahre später (1890) durch Ayrton bestätigt. Die Untersuchungen wurden so ausgeführt, dass Zellen von bekanntem Typus mit normalem Strom geladen und entladen wurden, von Zeit zu Zeit wurde von beiden Elektroden aktive Masse abgenommen und analysiert; alle Veränderungen in Bezug auf Farbe, Härte pp. wurden sorgfältig beobachtet.

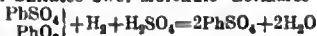
Da alle Angaben in Prozenten der Gesamtmasse der Pasta gegeben sind, und nie die Gesamtmenge des gebildeten Sulfats oder reduzierten Peroxydes angegeben ist, so lassen die Versuche eine Vergleichung mit den durch die erhaltenen Ampèrestunden berechneten Mengen nicht zu. Untersuchungen über die Menge der vom Elektrolyten verbrauchten Schwefelsäure, der sich durch Aenderungen des spezifischen Gewichtes ergiebt, wurden von Frankland, Sheuk, Farbaky, Kohlrausch, Heim, Ayrton und vielen Anderen gemacht und von diesen Untersuchungen sprechen manche für die Hypothese der Bildung normalen Sulfates, während andere bedeutende Abweichungen zeigen und die Annahme der Bildung basischer Sulfate stützen.

In Wirklichkeit liegen jedoch die Beweise für die Bildung basischen Sulfates in ganz anderer Richtung. Eine der am häufigsten beobachteten Thatsachen bei Bleizellen ist der grosse Prozentsatz unverbrauchten Materials, das am Ende der Entladung an beiden Elektroden zurückbleibt. Der höchste Prozentsatz, der in Sulfat während einer normalen Entladung umgewandelt wird, ist 50 pCt, d. h. jedes Molekül Sulfat an der positiven und negativen Elektrode hat ein Molekül Peroxyd resp. metallisches Blei zurückgelassen.

Da das Sulfat so enge mit dem nicht reduzierten Material gemischt ist, kann seine weisse Farbe nicht zur Geltung kommen, die Elektroden nehmen nur eine hellere Tönung an, der Strom aber wird hierdurch jedem Teilchen der Elektrode zugeführt. Wenn nun — bei zu starker Entladung oder während der Ruhe nach teilweiser Entladung —, noch mehr Sulfat gebildet wird, muss es zu deutlicher sichtbaren, und da der leitende Zusammenhang zerstört ist, schwer reduzierbaren Massen anwachsen und so erklärt sich die Bildung von unreduzierbarem, nicht leitenden „weissen Sulfat“.

Dies scheint die wahrscheinlichste Erklärung des physikalischen Verhaltens der Zelle, wenn nur die Bildung normalen Bleisulfates angenommen wird; dieselbe wird jedoch vollständiger und entsprechender bei der Annahme der Bildung anderer Sulfate.

Betrachtet man zuerst die positive Elektrode, so kann man annehmen, dass jedes Molekül normales Sulfat mit einem Molekül unreduzierten Peroxydes das basische Sulfat $PbSO_4, PbO_2$ bildet. Ist die Verbindung auch nicht beständig, liegt vielleicht nur eine sehr innige Mischung vor, so wird dieselbe durch die erhöhte Leitfähigkeit des Sulfates der Reduktion zugänglicher werden, während die Farbe sich aus den Farben der zwei Komponenten zusammengesetzt. Es entstehen aus jedem Molekül basischen Sulfates zwei Moleküle normales Sulfat



$$\left.\begin{matrix}PbSO_4\\PbO_2\end{matrix}\right\} + H_2 + H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O$$

und es erklärt sich so die Bildung der nicht leitenden weissen Masse.

Was nun die negative Elektrode anbetrifft, so wird fast allgemein angenommen, dass nur normales Sulfat während der Entladung entsteht und gerade hier ist ein solcher Vorgang sehr schwer zu verstehen, denn noch schwerer, als Bleisulfat zu oxydieren, ist es, solches zu reduzieren.

Darrieus hat diese Schwierigkeit erkannt und sich bemüht, dieselbe durch die Theorie zu erklären, dass die Bildung von Sulfat an der negativen Elektrode in 2 Phasen statthaft. Erst bildet sich Bleisuboxyd (Pb_2O), dann wird diese Substanz von der Säure angegriffen und in ein Gemisch von normalem Bleisulfat und metallischem Blei verwandelt, welch' letzteres einen metallischen Kern bildet, der nicht

ferner angegriffen wird. Aber diese Erklärung fördert die Sache nicht mehr, als die einfache Annahme einer direkten Bildung von Bleisulfat um einen metallischen Kern.

Obschon eine Verbindung Bleisubsulfat (Pb_2SO_4) nicht isoliert wurde, würde die Annahme einer solchen doch ein wesentlicher Behelf sein, denn dieselbe würde, entsprechend dem Suboxyd ($Pb_2O = Pb + PbO$) eine hohe Leitfähigkeit besitzen und deshalb beim Laden leicht reduzierbar sein. Die „Sulfatbildung" würde in der Umwandlung eines Moleküles Subsulfat in 2 Moleküle normales Sulfat bestehen

$$Pb_2SO_4 + SO_4 = 2PbSO_4$$

und erst wenn diese Bildung vor sich gegangen ist, könnte die Bildung von Peroxyd eintreten, welche einen so raschen Fall der E. M. K. verursacht.

Wenn die chemischen Reaktionen beim Laden genau die umgekehrten, wie beim Entladen sind, dann müsste auch die E. M. K. in ersterem Falle genau so gross sein, als in letzterem. In Wirklichkeit findet dies jedoch nie statt, denn die E. M. K. der Ladung ist immer höher, als diejenige bei der Entladung, wie aus den Curven in Fig. 4 (nach Prof. Ayrton) hervorgeht. Zur Erklärung dieser Thatsachen wurden von Gladstone und Hibbert, Duncan und Wiegand die verschiedenartigsten Theorien aufgestellt, auf welche Verf. ausführlich eingeht.

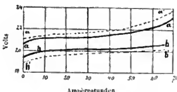


Fig. 4.

Verf. sucht diese Erscheinungen durch die Bildung und Wiederzersetzung von Ueberschwefelsäure zu erklären. Die Temperatur steigt während der ersten zwei Drittel der Ladung verhältnissmässig langsam, da während dieser Zeit die Bildung von Ueberschwefelsäure nur eine geringe ist; hingegen steigt dieselbe sehr schnell während des letzten Drittels der Ladung und noch mehr, wenn die Zelle vollkommen geladen ist.

Die gewöhnliche Erklärung des Abkühlens der Zellen während der Entladung ist die, dass ebenso, wie Wärme sich entwickelt, wenn Wasser zu Schwefelsäure hinzugefügt wird, Wärme absorbiert wird, wenn die Säure von dem Wasser entnommen wird. —B.—

Die Anwendung des Bleischwammes in den Primär-Zellen. G. Darrieus. (l'Electricien 1894. 198. 237.)

Verf. weist darauf hin, dass er bereits im Mai 1892 der „Societé Internationale des électriciens" einige Resultate seiner Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in Blei-Akkumulatoren mitgeteilt hat. Die neuen Untersuchungen über diesen Gegenstand haben die damals aufgestellten Hypothesen nur bestätigt.

Die Hauptaufgabe der Untersuchungen war die Aufklärung der Rolle, welche das als negative Elektrode angewendete Metall spielt. Um sich eine Idee über die chemische Konstitution einer negativen geladenen Akkumulatorenplatte zu verschaffen, hatte Verf. schon früher eine bestimmte Gewichtsmenge der aktiven Masse mit Salzsäure behandelt und den entwickelten Wasserstoff gemessen. Verfährt man in gleicher Weise mit gewöhnlichem weichen Blei, so erhält man folgende Vergleichsziffern:

Volum des Wasserstoffes bei 0° und 760 mm Druck bei 1 gr Substanz:

gewöhnliches Blei	114,9 ccm
geladenes Blei	113,4 ccm

Da diese Zahlen als gleich angenommen werden dürfen, zumal der Grund der geringen Differenz sich feststellen lässt, so ist die Identität der negativen aktiven Masse mit dem Blei so augenscheinlich, dass man einen geladenen Akkumulator als **Primär-Zelle** ansehen kann, **in der das erregende Metall Blei, in sehr porösem Zustande und mit bedeutenden reduzierenden Eigenschaften ist.** Um diese Hypothese zu beweisen folgert Verf., dass wenn diese Annahme richtig ist, es möglich sein muss, das **Zink in den meisten galvanischen Elementen durch negative aktive Masse zu ersetzen.** Da die „Ladung" genannte Operation nur den Zweck hat, das während der vorausgegangenen Entladung gebildete Bleisulfat zu reduzieren und eine negative Elektrode in Form schwammigen Metalles zu erhalten, so war es für die nachstehenden Versuche gleichgültig, ob eine geladene Platte, oder aus einem Salze durch chemische Prozesse reduziertes Blei angewendet wurde.

1. Versuch. Daniell'sche Zelle.

In einem gewöhnlichen Daniell-Elemente wurde eine negative Elektrode aus Bleischwamm von einem Quadratdezimeter Oberfläche im Gewichte von 440 gr angewandt. Dieselbe tauchte in verdünnte Schwefelsäure von 35° Baumé. (Fig. 5.)

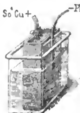


Fig. 5.

Die E. M. K. dieses Elementes beträgt im Mittel einer Anzahl von Bestimmungen 0,64 Volt. Ein näheres Eingehen auf diese Zahl führt zu wichtigen Schlüssen.

Schon früher hat Verf. darauf hingewiesen, dass es falsch ist, das Thomson'sche Gesetz mit den beobachteten Thatsachen in Einklang bringen zu wollen, da man die letzteren nicht genau kennt und was speziell die Blei-Akkumulatoren anbetrifft, so widerspricht die Theorie der doppelten Sulfatbildung vollständig dem Faraday'schen Gesetze.

Es erscheint vielmehr wahrscheinlicher, dass die zu grosse Steigerung der E. M. K. in einem besonderen Molekularzustande des Bleies ihren Grund hat — dass diese Modifikation bedeutendere reduzierende Kraft besitzt und mehr Wärme entwickelt, als gewöhnliches Blei.

Es bildet sich in der Zelle in der That Bleisulfat im Zusammenhange mit der Zer-

setzung des Kupfersulfates und dem Niederschlage von Kupfer an der positiven Elektrode. Die Thomson'sche Formel auf diese Reaktionen angewendet, ergiebt:

Bildungswärme eines Aeq Bleisulfat +36,2 cal.
" " " Kupfersulfat —29,4 "
Differenz 6,8 cal.

entsprechende elektromotorische Kraft $\frac{6,8}{23}$ = 0,3 Volt.

Die Differenz zwischen gemessener und gefundener E. M. K. beträgt also 0,34 Volt, was nur einem bestimmten Molekularzustande des negativen Metalles zugeschrieben werden kann, infolge dessen grosse Wärmeentwicklung auftritt.

Wenn diese Annahme richtig ist, ist es also nur nötig, den durch Verwendung von weichem Blei erhaltenen Ablesungen 0,34 hinzuzufügen, um die Zahlen für Bleischwamm zu erhalten.

Nimmt man z. B. einen Akkumulator, aus nicht geladenem und chemisch reinem PbO_2 und weichem Blei, so ist seine E. M. K. bekanntlich 1,6 Volt; zählt man 0,34 hinzu, so erhält man 1,94 Volt, welches genau die E. M. K. der Kombination PbO_2 Bleischwamm ist.

Die Zahl 0,34 Volt entspricht in Calorien umgerechnet auch genau der bei Umwandlung von Bleischwamm in weiches Blei frei werdenden Wärme = 7,4 Calorien.

Um die Arbeit der Zelle selbst zu studieren, wurden drei Elemente in gleicher Weise bergestellt; das erste wurde fortgesetzt, das zweite in Unterbrechungen entladen, das dritte diente zu Messungen der E. M. K. Die folgende Tabelle zeigt die beim ersten Versuche erhaltenen Zahlen

Stunden	Potential-Differenz an den Klemmen	Stromstärke	Innerer Widerstand	Beobachtungen
h.	v.	a.	w.	Elektromotorische Kraft 0,625 Volt
1,15	0,36	2,25	0,110	
3,15	0,35	2,19	0,121	
4,05	0,35	2,19	0,123	
5,05	0,35	2,18	0,121	
6	0,35	2,12	0,124	
6,45	0,34	1,31	0,124	
8	0,21		0,274	Öffnen des Stromes
Gesamtleistung 13,75 Ampèrestunden. Elektromotorische Kraft 0,57 Volts.				

Es fällt hier die grosse Konstanz der Klemmenspannung auf; ferner ist ein Gegensatz zum Daniell-Element mit Zink, wo der innere Widerstand stets schwankt, das Schwanken desselben während der Entladung kaum nennenswert.

Den Verlauf einer zweiten Entladung zeigt folgendes Schema (Fig. 6).

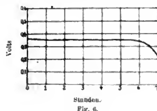


Fig. 6.

Die chemischen Vorgänge während der Entladung wurden nach der eingangs erwähnten bei den Akkumulatoren angewandten Methode klar zu stellen gesucht.

Die erhaltenen Resultate zeigt folgende Tabelle.

Nummer der Messungen	Volumen des Wasserstoffes bei 0° u. 760 mm Druck bei 1 gr Substanz	Verhältnis des Bleisulfates	Ampère-Stunden
1	59 cc	28,35 pCt.	13
2	58 "	28,20 "	13
3	53 "	29,80 "	16

Die Menge des gebildeten Bleisulfates ist den Ampèrestunden proportional, die mindere Dichte der Säure entspricht den Vorgängen an der negativen Elektrode. Es ist interessant, dass dieselben Verhältnisse schon beim Studium des Akkumulators konstatiert wurden.

Bei unterbrochener Entladung ergeben sich den vorstehenden analoge Resultate.

2. Versuch. Poggendorf'sche Zelle.

Das zu diesem Versuche dienende Element war mit dem ersten identisch; die depolarisierende Flüssigkeit war Kaliumbichromat nach Angabe Poggendorfs bereitet. Die positive Elektrode bestand aus Kohle. Die erregende Flüssigkeit, in welche der Bleischwamm tauchte, war zwölfprozentige Schwefelsäure. Die E. M. K. der frisch zusammengesetzten Zelle betrug 1,42 Volt.

Tabelle für ununterbrochene Entladung.

Stunden	Potential-Differenz an den Klemmen	Stromstärke	Innerer Widerstand	Beobachtungen
h.	v.	a.	w.	E. M. K.
10,30	1,14	2,50	0,156	1,40 Volt
12	1,12	2,48	0,120	
1	1,10	2,40	0,129	
2	1,09	2,35	0,130	
3	1,08	2,27	0,183	
4	0,96	2,00	0,268	
5	0,60	1.29	"	
6	0,32	0,70	"	
Leistung 13 Ampèrestunden.				

Die Ergebnisse eines zweiten Versuches zeigt Schema Fig. 7.

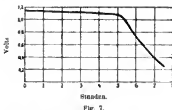


Fig. 7.

Auch hier ist die Klemmenspannung und der innere Widerstand ziemlich konstant.

Die nach der Entladung mit der negativen aktiven Masse vorgenommenen Versuche zeigen,

dass die Menge des gebildeten Bleisulfates den Ampèrestunden proportional ist.

3. Versuch. Bunsen'sche Zelle.

Dieselbe Anordnung, wie vorher. Salpetersäure 36° Baumé. Schwefelsäure 85° Baumé.

Die E. M. K. ist 1,32 Volt; die Leistung 13 bis 14 Ampèrestunden.

Tabelle für nnunterbrochene Entladung.

Stunden	Potential-Differens an den Klemmen	Strom-stärke	Innerer Wider-stand	Beobachtungen
h.	v.	a.	w.	E. M. K.
5	1,10	1,4	0,154	1,32 Volt
6	1,105	1,4	0,154	
8	1,11	1,5	0,155	
10	1,11	1,4	0,155	
12	1,105	1,3	0,156	
1	1,10	1,3	0,170	
2	1,09	1,2	0,175	
3	1,00	0,8	0,405	

Auch hier sind die E. M. K. und der innere Widerstand von grosser Konstanz.

Die Verhältnisse bei der Entladung zeigt folgendes Schema (Fig. 8).

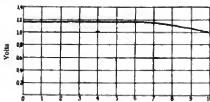


Fig. 8.

Die Menge des gebildeten Bleisulfates ist den Ampèrestunden proportional.

Verf. weist zum Schlusse darauf hin, dass die mit drei verschiedenartigen Zellen angestellten Versuche beweisen, dass die Rolle des reduzierten Bleies in den Akkumulatoren dieselbe ist, wie eingangs angegeben. Diese Versuche zeigen ferner, dass die negative Elektrode in galvanischen Elementen nicht löslich zu sein braucht. Um eine negative Elektrode zu formen, d. h. das Metall in schwammigen Zustand überzuführen, genügt es, ein Gerüst, am besten aus Blei, mit einem Oxyde oder irgend einem Salze des Bleies zu pasten und mittelst eines Zinkstabes in schwach angesäuertem Wasser zu reduzieren. Derselbe Prozess kann angewendet werden, um die negative Platte nach jeder Entladung zu regenerieren; das gebildete Bleisulfat wird in Berührung mit dem Zink unter Bildung von löslichem Zinksulfat zu Bleischwamm reduziert *F.*

Neuer Apparat zur Ozonerzeugung von L. Bonetti und G. Segny. J. A. Montpellier. (Electricien 1894. 193 153.)

Dieser neue Ozonerzeuger ist so eingerichtet, dass er durch Influenzelektrisiermaschinen, bes. diejenige System Bonetti betrieben werden kann. Derselbe (Fig. 9)

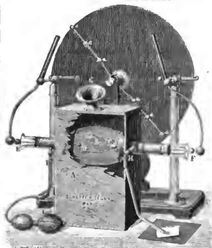


Fig. 9

besteht aus einem [illegible]elförmigen Glasballon B, welcher mit zwei, durch Pfropfen verschliessbaren Tuben versehen ist. Durch diese Tuben sind die Elektroden hindurchgeführt; jede derselben besteht aus einem Messingstabe, welcher an beiden Enden Knöpfe E D und C F aus demselben Metalle trägt, und welcher durch den Pfropfen, durch dessen Durchlochung er geht, festgehalten ist. Durch die äusseren Knöpfe E und F werden die Entladungen der Maschine übermittelt, deren Elektroden ungefähr einen Zentimeter von denen des Ozonapparates entfernt sind.

Wenn die Influenzmaschine im Betriebe ist, findet im Innern des Glasballons durch die Entladungen die Ozonerzeugung statt. Von den beiden verschieden grossen Knöpfen C und D dient der grössere C als negative Elektrode. Durch diese Anordnung wird eine bedeutend grössere Ausbeute erzielt.

Um grössere Ozonmengen zu erzeugen, ist es nötig, einen Gasstrom durch den Apparat zu leiten. Zu diesem Zwecke ist derselbe mit den beiden kleinen Tuben H und J versehen; durch den einen tritt die zu ozonisierende Luft oder der Sauerstoff ein, während man durch den anderen das Ozon sammelt.

Der Apparat selbst befindet sich in einem Kasten A, welcher ihm als Stütze dient und zugleich ein Funktionieren desselben im Dunkeln zulässt. Durch die Oeffnung G kann man die Stärke der Entladung zum Zwecke der Regelung derselben beobachten; die Regelung geschieht durch Nähern oder Entfernen der beiden Elektroden C und D, welche in der Durchlochung der Pfropfen leicht hin- und hergleiten.

Ausser zu therapeutischen und hygienischen Zwecken kann der Apparat nach Angabe des Erfinders in der Industrie die verschiedenartigsten Verwendungen erfahren, wie zur Rektifikation des Alkohols, zum künstlichen Altern

und Konservieren von Kognac, Likören und Weinen, zum Präparieren von Hölzern für Musikinstrumente, Bleichen von Gespinnstfasern, Oelen, Federn, Wachs etc., zum Sterilisieren von Flüssigkeiten u. s. w.

Als besonderer Vorzug des Apparates wird hervorgehoben, dass derselbe eine grosse Menge von Ozon zu erzeugen im Stande ist (nähere Angaben über die Menge fehlen. D. Ref.) sowie, dass er durch eine influenzmaschine in Gang gesetzt werden kann, deren Preis geringer ist, als der von anderen zur Ozonerzeugung verwendeten Apparaten. *F.*

Elektrolyse auf den Kupfer-Werken Nord-Amerikas. D. Fuhrmann. (Ztschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im Preuss. Staate. 1894. 4. 322.)

In Nordamerika geschieht auf den Kupferwerken des Ostens wie des Westens die Elektrolyse allgemein nach zwei verschiedenen Methoden, von denen die eine als die europäische, die andere als die spezifisch amerikanische bezeichnet werden kann. In ersterem Falle ist die Anordnung der Zellen, die Aufhängung der Anoden und Kathoden im allgemeinen dieselbe wie auf europäischen Werken, hingegen sind die Dynamomaschinen für eine geringere Spannung, aber weit grössere Stromstärke konstruiert, als diesseits des Ozeans und die Leistungen deshalb sehr bedeutend. Die Stromstärke beträgt für den Quadratmeter 100 bis 160 Ampère, also das Mehrfache der in Deutschland gebräuchlichen. Infolge dessen geht zwar die Auflösung und Abscheidung des Kupfers viel schneller vor sich, hingegen ist aber wegen dieser Beschleunigung der Kupferniederschlag auf der Kathode nicht so gleichmässig und feinkörnig, wie in deutschen Anlagen; die sich bildenden warzenartigen kleineren und grösseren Auswüchse schliessen öfters Lauge ein, aus der sich Kupfersulfat niederschlägt. Es muss aus diesem Grunde das amerikanische elektrolytische Kupfer geschmolzen und nachraffiniert werden, während das langsamer erzeugte europäische Metall so, wie es aus der Anstalt kommt, verkauft wird und als solches einen Vorzugspreis gegen andere Sorten bedingt.

Mit diesem Verfahren übereinstimmend ist der alte Prozess der in der Nähe von Baltimore an der Chesapeake Bay gelegenen Baltimore Copper Smelting and Rolling Mill, des bedeutendsten Kupferraffinierwerkes der Vereinigten Staaten. Dasselbe stellte im Jahre 1892 über 22000 t Kupfer neben einer bedeutenden Menge von Kupfervitriol und Schwefelsäure dar. Als Material zum elektrolytischen Prozesse dienen dort fast ausschliesslich Kupfersteine der Anaconda-Company in Montana mit einem Gehalte von 55 bis 60 pCt. Kupfer, 0,1—0,15 pCt. Silber und wenig Gold. Die Röstung des gepulverten Gutes geschieht in gewöhnlichen Fortschaufelungsöfen und seine weitere Verarbeitung in Flammöfen zuerst auf weissen Stein, dann auf Schwarzkupfer und zuletzt auf Anodenkupfer mit dem hohen Gehalt von 99 pCt. Metall. Der langsam und sehr vorsichtig geführte Prozess bezweckt die möglichste Entfernung der Verunreinigungen des Steines, also des Antimons, Arsens, Eisens und Wismuths. Nur der kleinere Teil der Anoden, etwa 3000—4000 t, wird nach der alten oder europäischen Methode unter Anwendung grosser Stromstärken geschieden, die Hauptmasse des Kupfers dagegen durch den amerikanischen oder nach seinem Erfinder auch „Haiden“-Prozess genannten Verfahren gewonnen.

Das Prinzip dieses Prozesses beruht auf der Fortführung des Stromes von Platte zu Platte, wobei die Lauge die Verbindung zwischen den letzteren bildet. Die Ausführung der Arbeit wird geheim gehalten.

Dieser auch auf der Hütte der Nichols Chemical Company zu Laurel Hill bei Broocklyn und auf den Werken der Anaconda-Gesellschaft in Anwendung stehende Prozess zeichnet sich dadurch aus, dass er eine ganz ausserordentlich schnelle Ausgewinnung des Kupfers und der Edelmetalle gestattet. Es ist dies bei den hohen Zinsen, welche das in der Industrie angelegte Kapital in Amerika trägt, von besonderer Wichtigkeit. Die Elektrolyse hat nirgends eine so grosse Anwendung, als in Nordamerika, abgesehen von dem Lake-Kupfer wird fast sämtliches Material durch dieselbe gewonnen.

Das Elektrizitätsatom. (El World. 1894. 17. 436.)

Nach den jüngsten Bestimmungen von Prof. Richards, ist die kleinste mögliche Elektrizitätsmenge, welche man füglich als „Elektrizitätsatom“ bezeichnen kann, diejenige, welche, wenn sie mit 430 (100000)^3 multipliziert wird, die Anzahl der in einem Coulomb enthaltenen Atome darstellt.

Im Uebrigen hat auch schon Helmholtz darauf hingewiesen, dass man die Existenz eines Elektrizitätsatoms annehmen müsse. *—S.—*

Das Elektron oder Elektrizitätsatom. Dr. Stoney. (El. World. 1894. 24. 447. Phil. Mag.)

Verfasser teilt mit, dass er, und nicht Helmholtz, der erste war, welcher 1874 die Anregung gab, eine Einheit oder ein Elektrizitätsatom anzunehmen, welches er ein „Elektron“ nannte, und dessen Grösse er annähernd bestimmte. *—S.—*

Darstellung von Kohlenstoffaluminium. H. Moissan. (Compt. rend. 1894. 119. 16.)

Verfasser erhitzte in seinem elektrischen Ofen 15—20 Gramm Aluminium im Wasserstoffstrome mittelst eines Stromes von 300 Ampère und 65 Volt. Die entstehende Schmelze wurde im Wasserstoffstrome erkalten lassen und stellte dann eine metallische Masse von grauer Farbe vor, auf deren Oberfläche Metallkugeln sich befanden. Diese Masse zeigt auf ihrem Bruche gelbe Krystalle von Kohlenstoffaluminium, welchem die Formel $C_3 Al_4$ zukommt.

Verfasser konnte dieselbe Substanz auch noch auf zwei anderen Wegen darstellen und zwar entweder dadurch, dass er Porzellanerde (Kaolin) mit Kohle reduzierte, oder dadurch, dass er direkt metallisches Aluminium im Kohlentiegel seines elektrischen Ofens auf nicht allzu hohe Temperatur erhitzte. Die entstandene Schmelze bedurfte noch einer weiteren Behandlung, um das Kohlenstoffaluminium rein zu erhalten. Dieselbe wurde in ganz kleine Stücke (von höchstens 2 g Gewicht) zerschlagen und in kleinen Portionen (nicht mehr als 3 g auf einmal) unter guter

Eiskühlung möglichst rasch (ca. 30 Minuten lang) mit konzentrierter Salzsäure ausgelaugt. Das Kohlenstoffaluminium wurde auf diesem Wege in Form von mässig grossen (bis 6 Millimeter dicken) durchsichtigen Krystallen von gelber Farbe erhalten. Dieselben besitzen das spez. Gewicht 2,36. Vom Wasser werden sie schon in der Kälte langsam im Sinne folgender Gleichung zersetzt:



$$C_3Al_4 + 12\,H_2O = 3\,CH_4 + 2\,Al_2(OH)_6.$$

Im Chlorstrome verbrennt die Substanz bei schwacher Rotglut; hierbei bleibt amorpher Kohlenstoff zurück; Brom greift dieselbe bei 700° an, Jod selbst bei heller Rotglut noch nicht, ebenso Stickstoff und Phosphor; Sauerstoff wirkt darauf bei schwacher Rotglut nur oberflächlich ein. Schwefel hingegen sehr heftig. Es gelingt, die Krystalle mit Kaliumpermanganat, Chromsäure, Kaliumbichromat und Bleisuperoxyd zu verbrennen; andere stark sauerstoffhaltige Körper wirken entweder gar nicht ein, wie Kaliumchlorat und -nitrat, oder erst nach Zusatz von Wasser, wie rauchende Salpetersäure. Während Kali bei 300° (beim Schmelzen) stark einwirkt, wirkt rotglühendes Alkalikarbonat nur unvollständig ein.

Die nach den beiden letzten beschriebenen Methoden dargestellten Krystalle sind stets stickstoffhaltig.

Neue Untersuchungen über das Chrom. H. Moissan. (Compt rend. 1894. 119. 185.)

Beim Erhitzen kohlehaltigen Chroms, von welchem Verfasser grössere Mengen (20 kg) in seinem elektrischen Ofen sich dargestellt hatte, mit Kohle im Ueberschusse im Tiegel des Ofens fand sich im entstandenen Regulus ein Carbid von der Formel C_2Cr_3. Dasselbe besteht aus glänzenden Blättchen. Zu seiner Darstellung diente ein Strom von 350 Ampère und 70 Volt.

Das spezifische Gewicht dieses Carbids beträgt 5,62. Dasselbe ist in starken Säuren unlöslich, löslich in verdünnter Salzsäure; von schmelzendem Kali wird es nur in geringem Maasse, von Salpeter hingegen stark angegriffen. Zuweilen entsteht noch ein zweites Carbid CCr_4: lange, goldglänzende Nadeln vom spezifischen Gewicht 6,75. Beide Carbide sind sehr hart: C_2Cr_3 ritzt Quarz und Topas CCr_4 noch Quarz.

Um aus diesen Carbiden das reine Metall darzustellen, wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Erhitzen mit Chromoxyd lieferte mit Sauerstoff gesättigtes, sogen. verbranntes Metall. Erhitzen mit Kalk lieferte schöne Krystalle (Würfel- oder Oktaeder) von krystallisiertem Chrom mit einem Gehalte von 1,5 bis 1,9 pCt. Kohlenstoff.

Chemisch reines Chrom erhält man, indem man zuerst aus kohlenstoffhaltigem Chrom und Kalk durch Schmelzen im elektrischen Ofen ein Chrom-Calcium-Doppeloxyd darstellt; in einem mit diesem Doppeloxyd gefütterten Kalktiegel schmilzt man kohlenstoffhaltiges Chrom. Das entstehende reine Chrom stellt ein glänzendes, feilbares und polierfähiges Metall dar. Das spezifische Gewicht bei 20° ist 6,92. Es schmilzt selbst im Knallgasgebläse nicht, wohl aber im elektrischen Ofen. Es ritzt kaum mehr das Glas, ist unmagnetisch, luftbeständig, verbrennt in der Lötrohrflamme unter Funkensprühen, im Schwefeldampf zu Chromsulfid (bei 700°), reagiert bei Rotglut mit Salzsäure in der Hitze mit anderen Säuren, bei 1200° mit Schwefelwasserstoff, Kohlenmon-und dioxyd, mit Kaliumnitrat und Kaliumchlorat beim Zusammenschmelzen. Schmelzendes Kali greift das chemisch reine Chrom nur in geringem Maasse an.

Die Ziele und die Thätigkeit der Physikalisch-technischen Reichsanstalt auf elektrischem Gebiete. Dr. Lummer. (Vortrag im Verein zur Beförderung des Gewerbefleisses. Elektrot. Ztschr. 1894. 43. 589.)

Ein Gebiet eifrigster Thätigkeit für die II. Abteilung der Physikalisch-technischen Reichsanstalt ist die Reproduktion der elektrischen absoluten Einheiten.

Eine der ersten Arbeiten auf diesem Gebiete war die Schaffung einer Widerstandsnormale; es wurde, da diese Widerstandseinheit nicht den höchsten Anforderungen zu genügen brauchte, eine Quecksilbereinheit in kurzer Zeit hergestellt. Es handelte sich nun darum, diese Einheit für den praktischen Gebrauch auch in Form von Drähten und Blechen zu erhalten, welche unter dem Einflusse von Temperatur und Zeit möglichst geringe Veränderungen zeigten. Die diesbezüglichen Versuche waren von Erfolg begleitet, da es gelang, ein Material zu finden, bei dem der Temperaturcoëfficient einen sehr kleinen positiven Wert hat, der bei höheren Wärmegraden negativ wird; ein solches zu Präzisionswiderständen aller Art geeignetes Material ist das Manganin (eine Legierung aus Mangan, Kupfer und Nickel), während für technische Zwecke, wo event. eine hohe Erwärmung eintritt, Konstantan (Kupfer-Nickel-Legierung) für sehr geeignet befunden wurde. Die aus diesen Materialien hergestellten Messwiderstände sind von so praktischer Konstruktion, dass $^5/_6$ aller geprüften Widerstände nach diesen Modellen gebaut sind. Ausser einer Hauptnormalen, die für den Gebrauch sehr unbequem ist, wurde eine Serie von U-förmigen Gebrauchsnormalen hergestellt, welche sich in einem Zeitraum von $1^1/_2$ Jahren durchschnittlich bis auf etwa $^1/_{1000}$ pCt. konstant gehalten haben. Auch die Drahtkopien, welche zum Teil aus Patentnickel, zum Teil aus Manganin bestehen, haben sich bei wiederholten Vergleichungen bis auf mehrere Tausendstel Prozente konstant erwiesen. Dieses günstige Resultat ist mit veranlasst durch vorheriges Erhitzen der Widerstände bei hoher Temperatur.

Einen weiteren Gegenstand eingehender Arbeiten bildeten die Untersuchungen über das Ampère und das Volt.

Als praktisches Maass für das Ampère dient diejenige Stromstärke, welche in gewisser Zeit eine gewisse Menge Silber aus einer bestimmten Silbermenge niederschlägt.

Aus einer absoluten Bestimmung der Stärke eines Stromes und der Wägung des von ihm erzeugten grösstmöglichen Silberniederschlages ergaben sich die numerischen Daten. Bei den Versuchen dient als Zwischenglied das Clarkelement mit einem Widerstande. Es wurden bei diesen Versuchen verschiedene Voltameter erprobt, so dass von Helmholtz zur absoluten Messung eines Stromes im C. G. S.-System, ferner das Silbervoltameter, wobei sich eine Bestätigung des von Schuster gefundenen Resultates ergab, dass im luftleeren Raum

mehr Silber niedergeschlagen wird, als im lufterfüllten.

Um ein für den praktischen Gebrauch geeignetes Normalinstrument zur Messung des Ampère und des Volt zu finden, wurde die Spannungsnormale in Form eines Normalelementes hergestellt und von der Erwägung ausgegangen, dass von den drei Grössen Ohm, Ampère und Volt die dritte bekannt ist, wenn zwei bestimmt sind. Es genügt demnach für alle Messungen eine Bestimmung des Ohm und des Volt. Da sich als Spannungseinheit für den Gebrauch das Clark-Element ausgezeichnet bewährt hat, so wurden in der Reichsanstalt eine grosse Anzahl solcher Elemente hergestellt, beglaubigt und in den Verkehr gebracht.

Um auch in den Werkstätten zuverlässige Messungen vornehmen zu können, kam es darauf an, praktische Messmethoden auszuarbeiten, und die hierzu nötigen Apparate zu konstruieren. Die Methode selbst wurde durch Ausbildung des Kompensationsverfahrens in Verbindung mit der Konstruktion genauer Abzweigungswiderstände zu einer allen Anforderungen entsprechenden gestaltet.

Unter Anwendung eines Clark-Elementes und eines genauen Widerstandes werden sämtliche Messungen auf eine Nullmethode zurückgeführt und die praktische Ausführung so erleichtert, dass man bei der Messung lediglich eine Stöpselung bezw. das Drehen einer Kurbel vorzunehmen hat, und dass ferner die Grössen ohne Rechnung abgelesen werden können. Die erzielte Genauigkeit beträgt 0,1 pCt. Für Abzweigungswiderstände eignen sich Wellbleche aus Manganin und Konstantan in Petroleum getaucht, welches fortwährend gerührt und gekühlt wird. Bei mässiger Grösse verträgt z. B. ein solcher Widerstand von $^1/_{1000}$ Ω Stromstärken bis zu 1000 Amp. und darüber, ohne störende Erwärmungen zu erleiden. Für stärkere und hochgespannte Ströme sind Widerstände durch Wickelung sehr feiner, blanker Blechstreifen auf Glimmerblättchen erzielt worden.

Ausser diesen Arbeiten ist eine weitere Aufgabe der Abteilung II. der Physikalisch-technischen Reichsanstalt die Untersuchung eingesandter Widerstandsmaterialien, die Isolationsbestimmungen, ferner die Prüfung der verschiedensten elektrischen Messgeräte, Akkumulatoren, galvanischen Elemente, Kondensatoren, Strom- und Spannungsanzeiger. *—B.—*

Über die Vorgänge in den Zersetzungszellen elektrochemischer Betriebe. Dr. F. Quinke. (Vortrag in der Sitzung der Chem. Gesellsch. zu Aachen am 17. Okt. 1894. Chem. Ztg. 1894. 88. 1717.)

Die bisher meist von der Kohle geleistete Arbeit ist bei elektrolytisch erzeugten Produkten vom elektrischen Strom aufzubringen. Die aus der Praxis bekannt gewordenen, allerdings wenig verlässlichen Zahlen zeigen, dass die elektrochemischen Betriebe im günstigsten Falle 200—300 pCt. der theoretisch erforderlichen Pferdekräfte verbrauchen. Diese Unmöglichkeit, den Strom auch nur einigermaassen vollkommen auszunutzen, lässt sich durch theoretische Betrachtung der Vorgänge in der Zelle nachweisen.

Die aus der Summe der Wärmetönungen bei den chemischen Vorgängen in der Zelle berechnete Arbeit lässt sich in die theoretisch erforderliche Spannung umrechnen, wobei aber immer noch vorausgesetzt ist, dass durch die Angriffe der Elektroden keine Nebenzersetzungen eintreten. Die chemische Leistung wird aber nicht völlig in elektrische umgesetzt, wodurch bereits Verluste entstehen, ebenso wie bei den Vorgängen im Elektrolyten.

Da bei der im Elektrolyten vorgehenden Aufnahme und Abgabe von Jonenladungen, diese Ladungen, Entladungen, Stärkeladungen etc. in den verschiedensten Verhältnissen an beiden Polen auftreten können, so erhellt, dass bei den starken Strömen, welche die elektrochemischen Betriebe, um die von ihnen geforderten Leistungen zu liefern, verlangen, eine auch nur annähernde Berechnung der nötigen Arbeitsleistung oder der geforderten Spannung illusorisch wird.

Ferner treten in den einzelnen Zellen dann noch Potentialunterschiede zwischen den Flüssigkeitsschichten verschiedener Konzentration sowohl, als auch Potentialunterschiede zwischen den festen Elektroden und dem herührenden Elektrolyten auf. Hat der letztere verschiedene Dichtigkeit an verschiedenen Stellen infolge verschiedener Konzentration oder verschiedener Temperaturen in den einzelnen Schichten, so müssen diese Potentialunterschiede unter sich wiederum verschieden sein. Durch Abkühlung der Kathode und Erwärmung der Anode, die während der Elektrolyse von selbst eintreten, können sich, wie Bouty nachwies, elektrothermische Ströme bilden, ebenso durch verschieden warme Schichten im Elektrolyten.

Des Weiteren kommt in Betracht die Polarisation. Unter derselben kann man kurz „die Summe der eine höhere Spannung durch Veränderungen während der Elektrolyse veranlassenden Erscheinungen" verstehen. Dieselben bestehen a) in Gasabscheidungen an den Elektroden, wobei durch die Gase durch den Elektrolyten hindurch ein Gegenstrom erzeugt wird, b) im Widerstande stark verdichteter Gasschichten zwischen Polen und Elektrolyten, c) in Konzentrationsänderungen im Elektrolyten und d) in Temperaturänderungen.

Die Einschränkung aller dieser Nebenerscheinung durch Bewegungen des Elektrolyten, Austausch der Elektroden, Verringerung der Konzentration, Wahl guter Diaphragmen, Verminderung der Stromdichten kann immer nur eine teilweise sein.

Es ist deshalb leicht einzusehen, wieviel unnötige Kraft noch aufgewendet werden muss und wie selbst die neuesten und besten Zellkonstruktionen zwar einige Besserung schaffen, nicht aber diese Schwierigkeit ganz zu beseitigen vermögen.

Über elektrische Desinfektion. Prozess Hermite. Neue Untersuchungen über denselben. (Dingler's polyt. J. 1894. 4. 96.)

Bekanntlich wird bei dem Prozesse Hermite das Meerwasser elektrolytisch zersetzt; die entstehende Flüssigkeit hat die Eigenschaften einer schwachen Chlorkalklösung und soll Kanalwässer und Defäktionsmassen desodorisieren und auch sterilisieren.

Nach Hermite soll es das in der Flüssigkeit entstehende Magnesiumhypochlorid sein, welchem diese desinfizierenden Eigenschaften zukommen und zwar sollen die letzteren beim Magnesiumhypochlorid stärker sein, als bei andern Hypochloriden.

Gegenüber der letzteren Annahme kommt Lambert*) zu dem Resultate, dass es genau so stark desodorisierend wirkt, wie jedes andre Hypochlorid mit dem gleichen Gehalte an disponiblem Chlor; hingegen zersetzt es sich viel rascher unter Bildung von Chlorid und Chlorat und Abgabe freien Chlors, als Chlorkalk und Natriumhypochlorid (Eau de Javelle). Vergleichende Versuche ergaben, dass eine Lösung von Natriumhypochlorid von 13 Grad in fünf Tagen nur $1^1/_2$ pCt. von ihrem Gehalt an wirksamem Chlor einbüsste, während hingegen eine Lösung von Magnesiumhypochlorid von 13,88 Grad (jodometrischer Titre) in derselben Zeit 35 pCt. von ihrem wirksamen Chlor verlor. Elektrolysiertes Meerwasser verhält sich, wie weitere Versuche ergaben, einer Lösung von Magnesiumhypochlorid analog. Enthält dasselbe nur geringe Mengen wirksamen Chlors (bis etwa 0,5 g auf 1 l), so verschwindet dasselbe bei 8tägiger Aufbewahrung fast gänzlich. Ist ein höherer Gehalt an wirksamem Chlor vorhanden, so bleibt ein Teil erhalten, nach Annahme des Verfassers infolge des Umstandes, dass neben Magnesiumhypochlorid auch das beständige Natriumhypochlorid vorhanden ist.

Ueber die desodorisierende Kraft der Hermite'schen Lösung gegenüber Defäkationsmassen liegen Untersuchungen von Kelly (Report of M. Hermite's treatemont of sewnge) vor, denen sich einige Versuche von Arsandaux anschliessen. Nach diesen ist die Hermite'sche Lösung nicht imstande, Defäkationen zu desodorisieren; dieselbe modifiziert zwar den eigentlichen Fäkalgeruch, macht aber nicht geruchlos, geschweige dass eine völlige Zerstörung der Abfallstoffe stattfände. Da konzentrierte Hypochloridlösungen die gewünschte Wirkung in vollem Umfange zeigen, ist dieses Verhalten der starken Verdünnung obiger Lösung (0,6 g wirksames Chlor im Liter) zuzuschreiben. Die von Lambert angestellten Versuche über die bakteriologische Wirkung der Hermite'schen Lösung sprechen überwiegend dafür, dass diese Flüssigkeit für die Zwecke einer raschen und zuverlässigen Desinfektion in grossem Maassstabe unverwendbar ist. Eine eingehende Diskussion der elektrischen Verhältnisse der Anlage- und Betriebskosten führt den Verfasser schliesslich zu dem Resultat, dass das Verfahren Hermite's, abgesehen von der Unvollkommenheit der bewirkten Sterilisation, wenigstens doppelt so teuer ist, als eine Desinfektion mit Chlorkalk. Bei letzterer kommt noch in Betracht, dass durch dieselbe die starke Verdünnung der Fäkalstoffe mit Wasser vermieden wird, welche den Wert der letzteren sehr herabdrückt. Die nur für Flüssigkeiten anwendbare Modifikation des Hermite'schen Verfahrens, wonach die zu desinfizierende Lauge mit etwas Chlornatrium direkt durch den Elektrolysator geschickt werden soll, erfährt bezüglich ihrer Wirksamkeit keine nähere Beleuchtung.

S.

*) Bulletin soc. chim. de Paris. 5. Juli 1894.

Elektrolytische Reinigung des Wassers. Dr. Brown. (Elektrotechn. 1894. 13. 277 u. West. El.)

Man kann zwei Methoden der sogenannten elektrolytischen Reinigung unterscheiden: 1. diejenige, welche auf der Zersetzung des Wassers beruht und bei welcher sich der freigewordene Sauerstoff am positiven Pol angesammelt, und 2. diejenige, bei welcher in einer Lösung von gewöhnlichem Kochsalz mit Hilfe der Elektrolyse Chlor frei wird, welches sich ebenfalls am positiven Pol sammelt.

Das ziemlich bekannte Verfahren von Webster zur Reinigung des verunreinigten Kanalisationswassers kann man zu der Klasse I rechnen, es fällt aber eigentlich wegen der in den Abfallwässern sich bildenden Chlorverbindungen in die zweite Klasse. Der bei diesem Prozess frei gewordene und am positiven Pole sich ansammelnde Sauerstoff, welcher sich in statu nascendi befindet, sollte oxydierend auf die organischen Substanzen des Wassers wirken, da jedoch der Pol aus Eisenplatten hergestellt war, verband sich der Sauerstoff mit dem Eisen zu Eisenoxyd, welches dann als fällendes Reagens auf die im Wasser suspendierten Körper einwirkte. Die Reinigung kam mithin in der Hauptsache durch die chemische Fällung der betreffenden Stoffe vermittelst Eisenoxyd, welch' letzteres sich allerdings unter Beihilfe des elektrischen Stromes beim Passieren durch die zu reinigende Flüssigkeit gebildet hatte, zu Stande.

Man hatte auf diesen Prozess grosse Hoffnungen gesetzt, aber derselbe ist wohl niemals über das Stadium eines Experimentes hinausgekommen. Die Möglichkeit, organische Substanzen in grossem Maasstabe durch in statu nascendi befindlichen Sauerstoff, welcher durch elektrolytische Zersetzung des Wassers hergestellt werden soll, aus dem Wasser zu entfernen, wird wahrscheinlich sobald noch keine greifbare praktische Gestalt annehmen.

Die neueren Systeme über die Reinigung des Wassers gehören fast sämmtlich der zweiten Klasse an und beruhen, wie schon oben bemerkt, auf der Zersetzung des Kochsalzes. Wenn durch eine Lösung von Kochsalz der elektrische Strom in der bekannten Weise geht, so wird dasselbe zersetzt, es sammelt sich an dem einen Pol das Chlor, während das Natrium sich sofort mit dem Sauerstoff verbindet und mit dem vorhandenen Wasser Natronlauge bildet.

Lässt man die beiden durch Elektrolyse erhaltenen Körper Chlor und Natronlauge wieder auf einander wirken, so bilden sich, je nach der Konzentration und Temperatur der Flüssigkeit verschiedene chemische Verbindungen, von denen das unterchlorigsaure Natron diejenige Substanz ist, welche bei der Reinigung des Wassers in Betracht kommt und die desinfizierende Wirkung besitzt. Hierzu ist das bemerken, dass die Herstellung von unterchlorigsaurem Natron auf elektrolytischem Wege durchaus nichts Neues ist; insofern ist nur ein Fortschritt zu verzeichnen, dass man jetzt bei dem steten Vorwärtsschreiten der Elektrotechnik eine ökonomischere Gewinnung erzielt hat. Ferner ist auch die Verwendung dieses Salzes zur Desinfektion und Sterilisierung längst bekannt. Schon im Jahre 1888 veröffentlichte das amerikanische Public Health, dass nach den vorgenommenen Experimenten

das unterchlorigsaure Natron das wirksamste Mittel zur Desinfektion sei, und dass 1 pCt. dieser Lösung (enthaltend 6 pCt. Chlor) einen bestimmten Bazillus innerhalb zwei Stunden töte etc.

Die sogenannte Reinigung des Wassers durch Behandlung mit einer elektrolytischen Lösung besteht mithin in einem einfachen Desinfektionsprozess mittelst unterchlorigsauren Natrons; die Elektrizität, als solche hat damit direkt gar nichts zu thun. Die auf elektrolytischem Wege gewonnene Verbindung hat absolut keine anderen Eigenschaften, als die auf gewöhnlichem Wege, durch Einleiten von Chlor in Natronlauge hergestellte. Dass bei dem letzteren Verfahren sich ausserdem noch in kleinen Mengen andere chemische Zusammensetzungen bilden, soll nicht abgeleugnet werden, aber dass diese auf die Desinfektion resp. Sterilisierung irgend einen Einfluss ausüben, ist weder nachgewiesen noch wahrscheinlich. Verf. hält es für traurig, dass die Verteidiger des Systems für elektrolytische Reinigung des Wassers nicht eingestehen wollen, dass nur allein dem unterchlorigsauren Natron — auf welche Weise hergestellt, ist ja ganz gleichgiltig — die desinfizierende Wirkung zuzuschreiben ist. Für die Wissenschaft sei wirklich nichts gewonnen, wenn man der Flüssigkeit wichtig scheinende Namen beilegt, welche den Anschein erwecken, als wenn die Bezeichnungen irgend welche Bedeutung hätten, was durchaus nicht der Fall ist.

Endlich müsste man sich die Frage vorlegen: Würde es überhaupt wünschenswert sein, das Trinkwasser einer grösseren Stadt mit einem so kräftig wirkenden desinfizierenden Mittel wie dem unterchlorigsauren Natron zu versetzen? Es ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass diese Frage von den betreffenden Ingenieuren und Hygienikern ohne Weiteres verneint werden würde. Wenn man auch die grossen Schwierigkeiten und die bedeutenden Kosten, welches ein derartiges Verfahren mit sich bringt, unberücksichtigt lässt, so kann man sich schon mit dem Gedanken einer vorherigen chemischen Reinigung des Trinkwassers nicht befreunden. Verf. kommt zu dem Schlusse, dass jede Stadt auf das gewissenhafteste die Wasserversorgung überwachen sollte, da dieselbe von grösstem Einfluss auf den Gesundheitsstand der Bevölkerung ist; es verstösst gegen alle Anforderungen der Hygiene, wenn es geduldet wird, dass das Trinkwasser durch Drainageleitungen resp. durch Abfallwässer verunreinigt wird. „Es ist ein an Thorheit grenzender Fehler, zunächst zuzulassen, dass das Trinkwasser verunreinigt wird, um es dann systematisch desinfizieren zu wollen. In denjenigen Fällen, in welchen man glaubt, nur noch durch Desinfektion mittelst Chlor ein der Gesundheit zuträgliches Wasser zu erhalten, möge man lieber die ganze bisherige Art der Wasserversorgung aufgeben und auf die Wahl eines anderen Systems bedacht sein, welches es ermöglicht, ein reines Wasser unter Anwendung von mechanischen Mitteln zu erhalten."

Säuredichte Verschlussmasse für Akkumulatoren. G. F. Hennig. (Elektrot. Anz. 1894. 90. 1626.)

Da die Anwendung transportabler Akkumulatoren immer mehr in Aufnahme kommt, macht sich demontsprechend das Bedürfnis nach einer geeigneten Verschlussmasse für die Zellen lebhafter geltend. Die Hauptforderungen für eine solche Masse sind: 1. dass sie widerstandsfähig ist gegen Schwefelsäure, 2. dass sie sowohl an Glas als an Metall gleich gut haftet, 3. dass sie eine gewisse Elastizität besitzt, um Erschütterungen beim Transport von Akkumulatoren nachzugeben, 4. dass sie weder in der Wärme klebt, noch in der Kälte Risse bekommt. Man beobachtet vielfach bei Akkumulatoren, dass an den Einführungsstellen für den Strom (Elektroden und Fahnen) die Schwefelsäure zwischen Lack und Blei heraustritt, den ersteren mürbe macht, so dass er abbröckelt und der Säure den Durchtritt erleichtert. Die Säure greift zunächst das Bleioxyd auf der Bleizuführung an, sodann auch die Messingschrauben; hierdurch entsteht mit der Zeit ein fehlerhafter Kontakt, der einen schädlichen Widerstand für den Strom bildet. Die Akkumulatoren geben also nicht das an Strom her, was sie geben sollten, indem ein Teil des Stromes nutzlos Wärme produziert. Da nun eine Verschlussmasse, welche allen genannten Anforderungen entspricht, sehr teuer ist, hatte Dr. **Hennig** einen säuredichten Kitt erfunden, der so verwendet werden soll, dass nur die Fahnen und alle die Stellen, an denen die Zudeckungsvorrichtung der Akkumulatoren unterbrochen ist, mit dieser Masse vergossen werden, für die übrige Zudeckung genügt dann ein billiger Lack, dem nur 10—20 pCt der „säuredichten Verschlussmasse" zugesetzt werden brauchen, um ihn widerstandsfähig zu machen. Die Masse muss vor der Verwendung über freiem Feuer gut dünnflüssig gemacht werden, um so besser wird sie alle Ritzen ausfüllen. —β.—

Die Elektrometallurgie des Aluminiums. (Der Elektrotechniker. 1894. XIII. 205.)

Die Fortschritte in der Elektrometallurgie des Aluminiums haben bewirkt, dass dessen Verwendung bedeutend zugenommen hat, denn mit der vergrösserten Massenproduction sind auch die Herstellungskosten dieses Metalls rasch herabgemindert worden, so dass sich dieselben im Minimum auf etwa 1 Mark oder gar nur auf etwa 80 Pfg. für das Kilogramm stellen.

Zur Reduktion des als Thonerde in der Natur vorkommenden Aluminiumoxyds sind für 1 kg theoretisch 7300 Calorien nöthig. In der Praxis sind jedoch etwa 50 pCt. mehr Wärme zu rechnen. Die oben angegebene theoretische Wärmemenge entspricht aber etwa der stündlichen Arbeit von 15 HP, so dass man also in der Praxis mit einem Arbeitsaufwande von etwa 18 bis 20 Dampfpferdekräften in der Stunde 1 kg Aluminiummetall aus der Thonerde gewinnen kann.

Es scheint selbstverständlich zu sein, dass die Herstellungsweise, welche den geringsten Kraftaufwand in der Form von Wärme oder von Elektricität erfordert, als die ökonomischeste zu betrachten ist. In den praktischen Betrieben sind jedoch auch noch andere Gesichtspunkte massgebend.

Um Aluminiumoxyd von dem Sauerstoff zu befreien, würde es am einfachsten sein, dasselbe mit Kohle zu glühen. Hierzu ist aber eine sehr hohe Temperatur erforderlich, wie

sie nur in elektrischen Oefen zu erreichen ist. Das Aluminium verflüchtigt sich aber hierbei, so dass man auf diese Weise das reine Metall nur als schwer aufzusammelnden und für industrielle Zwecke unbrauchbaren Staub erhalten würde. Man kann daher auf diesem Wege das Aluminium nur in Verbindung mit anderen Metallen, insbesondere mit Kupfer als Legierung erhalten.

In Amerika wird die Herstellung von reinem Aluminium in elektrischen Oefen nach Hall's Patenten von der Pittsburg Reduction Company unter den folgenden Bedingungen ausgeführt:

Die Stromdichte beträgt 7000 Amp. und die Herstellung des Reinmetalls erfordert für jedes Kilogramm Metall stündlich 20 HP. Diesem Energieaufwand entsprechen 2130 Amp. und 7 Volt., welche Spannung während jeder Betriebsstunde voll einzuhalten ist. Theoretisch müsste man mit diesem Energieaufwande 1,43 kg Aluminium gewinnen, so dass also der Wirkungsgrad des Verfahrens 70 pCt. beträgt. Die Thonerde löst sich im geschmolzenen Kryolith im Verhältniss von 25 zu 100 auf, ohne dass dabei ein Aufwallen oder eine merkliche Wärmeentbildung stattfindet. *S.*

Über das Bernados'sche elektrische Lötverfahren. (Metallarbeiter. 1894. 79. 609.)

Die Veränderung in der Struktur der mit dem elektrischen Lichtbogen behandelten Metallteile wird als hauptsächlichster Grund dafür angesehen, dass das Löten von Metallen, insbesondere aber von Eisen und Stahl nicht weitere Verbreitung und Anwendung gefunden hat. Das durch Walzen, Schmieden, Strecken u. s. w. dem Metall erteilte, feste, sehnige Gefüge geht in ein krystallinisches über und statt Weichheit und Zähigkeit tritt Härte ein. Diese verloren gegangenen Eigenschaften können durch nachfolgendes Hämmern, Walzen oder Ausglühen entweder gar nicht oder nur zum Teil wieder hergestellt werden. Ausserdem treten der Einführung des Bernados'schen Verfahrens die hohen Anlagekosten der notwendigen Akkumulatorenbatterien entgegen, welche zudem wegen ihrer geringen Kapazität zu weiterer Verwendung für Beleuchtung wenig tauglich sind. Man hat daher schon vorgeschlagen, die Akkumulatoren bei diesem Verfahren ganz wegzulassen.

Carl Richter lässt nun nach der „Elektrotechn. Zeitschr." einen Teil der Wirkung der Akkumulatoren, nämlich die Aufnahme des Maschinenstromes bei Erlöschen des Lichtbogens, durch den geeigneten Widerstand, welcher an Stelle der Akkumulatoren der Dynamomaschine parallel geschaltet wird, ausüben. Gleichzeitig wendet er eine oder mehrere Dynamomaschinen an, die den Lichtbogen mit derselben Stromstärke zu versehen mögen, wie sonst die Dynamomaschine in Gemeinschaft mit der Akkumulatorenbatterie. Der Widerstand kann aus einer Glühlampenbatterie oder aus Draht bestehen und muss von solcher Grösse sein, dass der Spannungsverlust in demselben der Maschinenspannung nahezu gleichkommt. Verträgt die Dynamomaschine eine vollständige Stromunterbrechung, so kann auch der Widerstand ganz fortbleiben.

Das Million-Element. (l'Electricien. 1894. 202. 313. n. Bull. int. de l'éclectr.)

Dieses Element, eine Abänderung des Bichromat-Elementes, besteht aus einer porösen Zelle, welche mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser und den negativen Pol, amalgamiertes Zink, enthält. Um diese Zelle herum ist ein Kranz von Kohlentiegeln angeordnet, welche oben und unten durch zwei Bleikränze, mit welchen sie fest verbunden sind und welche eine grosse depolarisierende Oberfläche bilden, zusammengehalten werden. Der mittlere Teil der porösen Zelle enthält ebenfalls einen kleinen Kranz von Kohlentiegeln, welcher mit dem äusseren Kranz verbunden ist, sodass also das Zink nach zwei Seiten hin wirksam sein kann. Ein Becher aus Glas, emailliertem Metall oder Blei umschliesst das Ganze und enthält die Depolarisationsflüssigkeit, bestehend aus Natriumbichromat und angesäuertem Wasser. Ein solches Element hat eine Leistungsfähigkeit von 160 bis 180 Ampèrestunden. Durch die Trennung der Flüssigkeiten wird die Polarisation in hohem Maasse aufgehoben.

Die E. M. K. ist:

2,1 Volt	in offenem Zustande,
1,9 „	bei einem Strome von 5 Ampère
1,8 „	„ „ „ „ 10 „
1,7 „	„ „ „ „ 15 „
1,6 „	„ „ „ „ 20 „
1,5 „	„ „ „ „ 25 „
bei Kurzschluss entstehen	100 „

Die Flüssigkeit muss erst nach 120-stündigem Gebrauche gewechselt werden; der Preis einer neuen Beschickung beläuft sich auf 40 Pf., mit Einschluss des verbrauchten Zinkes. *F.*

Patent-Besprechungen.

Elektrischer Sammler, dessen Flüssigkeit beim Laden ohne Gasentwickelung zersetzt und beim Entladen wiederum ohne Gasentwickelung zurückgebildet wird. Emanuel Glatzel in Breslau. D. R.-P. 75 143. (Zusatz zum Patente No 69 603.)

Ausser den im Hauptpatent genannten Lösungen, die ohne Gasentwickelung zersetzt und zurückgebildet werden, sollen noch folgende verwendet werden, welche dieselbe Eigenschaften haben und daher ebenfalls bei dem elektrischen Sammler nach Patent 69 603 zu gebrauchen sind.

1. Lösung von Kupfersulfat und Ferrosulfat oder Lösung von Cadmiumsulfat und Ferrosulfat;
2. Lösung von Cadmiumchlorid und Ferrochlorid;
3. Lösung von Stannochlorid (Zinnchlorür) oder Lösung von Antimontrichlorid.

Anstatt dieser Lösungen können ferner die der entsprechenden Alkalidoppelsalze verwendet werden. Dieselben bilden sich, wenn man zu den ursprünglichen Salzen die entsprechenden Alkalisalze hinzufügt, also zu den unter 1. genannten Lösungen ein Alkalisulfat, zu den unter 2. und 3. genannten ein Alkalichlorid. Verwendet man eine Elektrode aus Kupfer, Cadmium, Zinn oder Antimon, so wird man vorteilhaft als Elektrolyt solche Salze und Säuren benutzen, durch deren Einwirkung auf die erwähnten Elektroden die oben genannten Lösungen gebildet werden.

Normalelement. Eduard Weston in New-Jersey, V. St. A. D. R.-P. 75 194.

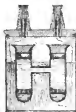


Fig. 10.

Das Normal-Element (Fig 10) wird aus einer Elektrode von Quecksilber, gegebenenfalls gemischt mit schwefelsaurem Quecksilberoxydul und einer zweiten Elektrode aus Cadmium oder Cadmiumamalgam gebildet. Beide Elektroden tauchen in eine Cadmiumsalzlösung. Die elektromotorische Kraft dieses Elementes soll von Temperaturschwankungen nahezu unabhängig sein.

Electrode mit vergrösserter Oberfläche für galvanische Elemente. G. Th. Barnett in London. D. R.-P. No. 75 221.

Die Oberfläche dieser Elektrode wird aus feinen Kohlenfäden gebildet, die von einem leitenden Grundkörper abstehen und gegen Stösse, die sie verletzen könnten, durch Schutzleisten, Flanschen, Ringe etc. gesichert werden, welche auf dem Grundkörper, der ein Leiter ist, angeordnet und, wenn nötig, auf der vorderen Fläche mit Isoliermasse bekleidet sind. So kann z. B. die Oberfläche aus verkohltem Sammetstoff gebildet werden, welcher auf einem Kohlenstabe befestigt ist. Auf den Kohlenfäden kann unter Umständen ein Platinüberzug angebracht werden; dieser wurde aus einer Platinlösung durch die gleiche Hitze niedergeschlagen, durch welche die ganze oder teilweise Verkohlung der Oberfläche bewirkt wurde.

Verrichtung um die Ausschlagswinkel der Zeiger von Messinstrumenten, insbesondere Elektrizitätszählern, periodisch zu summieren. Siemens & Halske in Berlin. D. R.-P. 75 262.

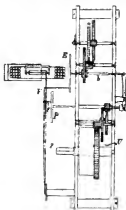


Fig. 11.

Die Erfindung bezieht sich auf eine Kuppelung des Zeigers z mit dem Zählwerke E, welche nur während der Registrierung selbst stattfindet, nach vollzogener Registrierung aber den Zeiger frei schwingen lässt. Das Rad P wird durch Uhrwerk U gleichförmig gedreht, wobei der Stift e bei jeder Umdrehung den Zeiger z wieder in die Nullstellung zurückführt. Während dieser Zurückführung findet die Kuppelung des Zeigers mit dem Zählwerk E durch Feder F oder dergl. statt, indem während dieser Zeit die Achse b durch mechanische oder magnetische Uebertragung nach links hin verschoben wird.

Verfahren zur Erzielung verschieden starker galvanischer Niederschläge. Direktion der Württembergischen Metallwaarenfabrik C. Haegele in Geislingen-St. D. R.-P. 76 975.

Bei diesem Verfahren werden zwischen den Anoden und den zu galvanisierenden Gegenständen dort, wo der Metallniederschlag von geringerer Stärke sein soll, Platten aus Glas, Ebonit u. dergl. aufgehängt.

Elektrizitätszähler. François Alexandre Breço in Paris. D. R.-P. 75 501.

Bei diesem Elektrizitätszähler (Fig. 12) wird das Produkt aus Stromstärke und Zeit durch die Aufzeichnung der Anzahl der Aufstiege eines Schwimmers B gemessen. Hierbei wird der Auftrieb durch die Einwirkung eines vom Strom durchflossenen Solenoids E auf eine am Schwimmer befestigte magnetische Masse D hervorgerufen u. durch die gleichzeitig stattfindende Flüssigkeitsbewegung in geeigneter Weise geregelt. Das Herabsteigen des Schwimmers wird rasch während einer nicht zu berücksichtigenden Zeit mit Hülfe eines Ventils s unter Einfluss eines auf dieselbe magnetische Masse D wirkenden Stromes F bewirkt. Dieser Strom des Solenoids F wird durch den Schwimmer selbst, sobald er am oberen Ende seines Hubes ankommt, geschlossen. Um Temperaturänderungen innerhalb gewisser Grenzen auszugleichen, wird der Boden des Schwimmers geteilt und der letztere selbst mit Gas oder einer flüchtigen Flüssigkeit gefüllt. Die Wirkung der Reibung auf die Registrierung kleiner Strommengen wird dadurch aufgehoben, dass man dem Schwimmer eine gewisse Auftriebskraft lässt. Der Apparat wird dadurch in einen Stundenzähler umgewandelt, dass man die Spule F nicht wirken lässt, wodurch bewirkt wird, dass der Schwimmer in regelmässigen Intervallen steigt und sinkt, so lange der Apparat vom Strom durchflossen ist.

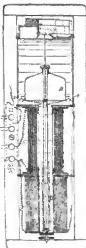


Fig. 12.

Färben von Aluminium. Frau Ida Quaglio in Berlin. D. R. P. No. 76 638.

Die Aluminium-Gegenstände werden zunächst verzinkt und sodann in Platin-, Kupfer-, Nickel- oder Antimonlösungen schwarz gefärbt, wobei zur Herstellung von Zeichnungen in üblicher Weise Deckfirniss verwendet wird.

Voltametrischer Strommesser. Bernhard Münsberg in Berlin. D. R. P. No. 76 722.

Als Anode dient Quecksilber F; (Fig. 13) infolge der Zersetzung einer Quecksilberlösung tropft aus der trichterförmigen Kathode c Quecksilber in ein mit Teilung versehenes Rohr K.

Das Volumen des niedergeschlagenen Quecksilbers dient zur Messung des Stromes. Um den Strommesser wieder in seine Anfangslage zurückzuführen, lässt man das Quecksilber von K nach F zurückfliessen. Soll der Strommesser für Wechselströme benutzt werden, so wird mittelst eines besonderen Umschalters der Strom abwechselnd in das eine oder andere von zwei gleichartigen Voltametergefässen hineingeleitet.

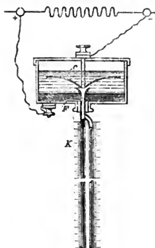
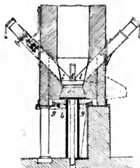


Fig. 13.

Elektrischer Schmelz- und Reduktionsofen. Rudolf Urbanitzky und August Fellner in Linz. D. R.-P. 77125.

Der Ofen (Fig. 14) besitzt die Form eines im Querschnitt runden Cupolofens, und in seinem unteren Teile befinden sich mehrere radial gestellte, aus zusammenhängenden Kohlenplatten gebildete positive Elektroden, die


Fig. 14.

schräg von oben nach unten durch die Ofenwand eingeführt werden; der Ofenboden besteht aus einer auf einer Metallplatte b ruhenden platte c, welche als negative Elektrode dient und durch isolierende Chamottekeile g in die Bodenöffnung hineingepresst wird.

Vorbereitung zinkischen Rohmateriale zur Elektrolyse. Georg Nahnsen in Köln a. Rh. D. R. P. No. 77127.

Das zinkische Rohmaterial, welches neben Zink elektropositive Bestandteile, wie Calcium oder Magnesium enthält, wird nach dem Rösten bei genügendem Sulfatgehalt (Zinksulfat, Magnesium- und Calciumsulfat und -oxyd) allein mit Wasser, sonst aber mit freier Säure, Zink- oder Eisenoxydulsatz versetzt, vor der mit dem Elektrolyten zu bewirkenden Laugung ausgewaschen, wodurch lediglich die positiven Bestandteile entfernt werden.

Flussmittel zum Löten von Aluminium. Otto Nicolai in Wiesbaden. D. R.-P. 77171.

Das Flussmittel besteht aus Chlorkadmium und Jodkadmium. Beim Löten wird das verwendete Lot (Zink, Zinn oder eine der gebräuchlichen Legierungen) mit dem gepulverten Salz (Chlor- oder Jodkadmium) überstreut, worauf mit der Flamme gelötet wird.

Regelung des Ablaufes der Zersetzungsprodukte aus elektrolytischen Apparaten. Th. Craney in Bay-City (Mich.). D R.-P. No. 77349.

Bei dem hierzu konstruierten Apparate dient der aus Eisen gefertigte Behälter A (Fig 15) als Kathode; derselbe ist isoliert aufgehängt und mit der Stromzuleitung verbunden.

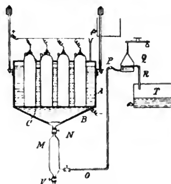


Fig. 15.

Der Behälter selbst sitzt mit seinem unteren trichterförmigen Ende B auf dem Sammelgefässe M auf, das mit zwei Hähnen V und N versehen ist, und welches mittelst des Rohres O, welches bis zur Höhe des Standes der Flüssigkeit in A reicht, durch das biegsame Rohrstück P mit dem Gefässe Q in Verbindung steht. Dieses Gefäss ist an einem Wagebalken aufgehängt und steht mittelst des Ueberläufers R mit dem Behälter T in Verbindung. Auf dem durchlöcherten im Gefässe A befindlichen Boden C stehen die Anoden auf.

Der Apparat funktioniert in folgender Weise:

Die Stellung des Gefässes Q wird mittelst der Wage so reguliert, dass die Ausflussstelle

desselben sich in derselben Höhe wie die Flüssigkeit in A befindet; das Gefäss selbst ist mit einer Lösung von demselben spezifischen Gewichte gefüllt, wie die beim richtigen Gange von dem Apparate gelieferte Lösung, also z. B. bei der Elektrolyse von Kochsalz mit Aetznatronlösung. Ist nun die ablaufende Lösung zu wenig konzentriert, also spezifisch leichter, so steigt Gefäss Q in die Höhe und der Ablauf bleibt so lange ein geringerer, bis die bei der elektrolytischen Zersetzung entstehende Lauge die richtige Konzentration hat.

Zum Ablaufenlassen schmutziger Abscheidungen dient das Sammelgefäss M, ebenso zum Entleeren des Behälters A; zu ersterem Zwecke wird Hahn N geschlossen und Hahn V geöffnet, zu letzterem Zwecke werden beide Hähne geöffnet.

Durch besondere Vorrichtungen kann man die Flüssigkeit in A stets auf das richtige Niveau bringen; ebenso hat der Apparat Einrichtungen, die zur Regelung des Stromes dienen, ferner zur Füllung der Zellen mit frischem Salze und zur Entfernung des entstandenen Wasserstoffes.

Gewinnung reiner Zinklösung aus Zinkerzen für elektrolytische Zinkgewinnung. P. C. Choate. D. R.-P. No. 77567.

Die aus dem Zinkerz durch Auflösen erhaltene Zinksulfatlösung wird auskrystallisieren lassen. Das Salz wird in einem Ofen (Muffelofen) auf 250—500° erhitzt. Hierbei soll eine Zersetzung resp. Verflüchtigung eintreten und zwar in der Weise, dass die Beimengungen, welche flüchtiger als Zink sind, sich verflüchtigen, diejenigen hingegen, welche nicht so flüchtig sind, sich zersetzen unter Bildung von Oxyden. Das schwer zersetzbare Zinksulfat verliert lediglich sein Wasser und bleibt unzersetzt und wasserfrei zurück. Beim folgenden Auflösen in Wasser setzen sich die unlöslichen Oxyde und Metalle ab, in Lösung geht nur Zinksulfat; die entstandene zur Elektrolyse kommende Lösung enthält also nur Zinksalz. Aus den ungelösten Bestandteilen kann mittelst Schmelzverfahrens das in denselben enthaltene Metall dargestellt werden.

Bücher- und Zeitschriften-Übersicht.

Dr. S. Pick, Die Alkalien. Darstellung der Fabrikation der gebräuchlichsten Kali- und Natron-Verbindungen, der Soda, Potasche, u. s. f., deren Anwendung und Prüfung. 2. verb. Auflage. (57 Abbildungen). Wien. A. Hartleben's Verlag. (Preis 4,50).

Dieses nun in 2 Auflage vorliegende Werk wendet sich hauptsächlich an kleinere Industrielle, welche sich mit der Herstellung von Verbindungen des Kaliums und Natriums die in der Technik und im Gewerbe vielfache Verwendung finden, befassen. In sehr anschaulicher und fasslicher Weise sind die verschiedenen Verfahren geschildert, zugleich wurde die chemische Seite gebührend berücksichtigt und nicht nur die bei der Gewinnung der einzelnen Produkte sich abspielenden chemischen Prozesse erläutert, sondern auch einfache gewichtsanalytische und besonders massanalytische Methoden für die Prüfung und Gehaltsbestimmung angegeben. Es dürfte daher dieses Buch in sehr befriedigender Weise seinem Zwecke dienen und den Fabrikanten und Konsumenten von Kalium- und Natriumpräparaten ein bewährter Ratgeber, den andern sich für diese Stoffe Interessierenden aber eine gute Quelle der Belehrung werden.

Uppenborn, F., Kalender für Elektrotechniker. 12. Jahrg. München u. Leipzig 1895. R. Oldenbourg. (M. 5,—)

Der rühmlichst bekannte Kalender, nun im zwölften Jahrgange vorliegend, hat an Umfang so zugenommen, dass eine erhebliche „Vergrösserung der Beilage nötig wurde. Von den vielen Abschnitten, die vollständig umgearbeitet wurden, führen wir nur an die magnetischen Tabellen, die Abschnitte über Kraftübertragung, elektrische Bahnen etc. und besonders über Elektrochemie in der Beilage. Der Notizkalender beginnt bereits mit November 1894, so dass die Benutzung desselben jetzt schon möglich ist.

Allgemeines.

Die deutschen Preise auf der Welt-Ausstellung von Antwerpen. Wie die „Frankf. Ztg." mitteilt, fielen auf Deutschland mit 727 Ausstellern 706 Preise, oder 79,1 pCt. Die Rangordnung der Preise ist folgende: Grosser Preis, Ehren-Diplom (D), Goldene Medaille (G), Silberne Medaille (S), Bronzene Medaille (B), Erwähnung (E). Die in Klammern beigesetzten Buchstaben zeigen an, welche Preise die einzelnen Aussteller erhalten haben. Unter Anderem erhielten folgende Firmen Preise: Klasse 19. Eisen- und Stahl-Industrie. Folten & Guilleaume in Mülheim a. Rh. (vier grosse Preise). — Klasse 21. Industrie der übrigen Metalle (Kupfer, Blei, Nickel u. s. w.). Gottfried Hagen in Kalk (zwei G). — Elmore's Metall-Aktien-Gesellschaft in Köln (D). — Klasse 22. Motoren, Pumpen, Förderungsmaschinen, Dampfkessel u. s. w. Bielefelder Maschinenfabrik vormals Dürkopp & Cie. in Bielefeld (G). — Ph. Swiderski in Leipzig-Plagwitz (G); J. M. Grob & Cie. in Leipzig (hors concours); Gasmotorenfabrik Deutz (Grosser Preis); J. H. Pröll in Rheydt (S); Heinrich Lanz in Mannheim (Gr. Preis); Maschinenbau-Gesellschaft München (hors concours); Weise & Monski in Halle (G), Werkstätte für Maschinenbau vormals Ducommun in Mülhausen i. E. (G); Moritz Hille in Dresden (G). — Klasse 23. Handwerks- und Werkzeugmaschinen. C. Otto Gehrckens in Hamburg (Grosser Preis und G); C. L. P. Fleck Söhne in Berlin (G); G. Luther in Braunschweig (Gr. Preis); Deutsche Elektrizitätswerke in Aachen (G und D). — Klasse 27. Präzisionsmaschinen und kleine mechanische Konstruktionen. H. W. Schröter in Bielefeld (E); G. Stein in Berlin (S). — Klasse 28. Elemente, Dynamomaschinen, elektrische Leitungen, elektrische Beleuchtung. Carl & Cie. in Worms (E); Schöller & Jahr in Opladen (S); F. R. Kustorer in Augsburg (G); Schuckert & Cie. in Nürnberg (Grosser Preis); Jäger & Fischer in Lüdenscheid (E); Carl Ceerper in Köln (S); Schumann's Elektrizitätswerke in Leipzig (G); Gebr. Jäger in Schalksmühle (B). — Klasse 29. Telegraphie und Telephonie.

Müllemann & Bonse in Krefeld (B); Adolf Paris in Altona (S); Emil Braunschweig in Frankfurt a. M. (B); C. Theod. Wagner in Wiesbaden (D und G); M. J. Cahn in Elberfeld (B); Th. Wagner & Prött in Wiesbaden (S).

Der Gewerbeverein Karlsruhe veranstaltet September 1895 eine elektrische Ausstellung. Für Elektrochemiker Interesse bieten wird die Abteilung V: Batterien, Akkumulatoren, Thermosäulen, galvanoplastische Werkstätten.

Patent-Übersicht.

Deutsche Patente.

Anmeldungen.

Kl. 21. C. 5048. Thermoelektrische Säule. Harry Barringer Cox, 119 Collins Street, Hartford, Hartford County, Connecticut, U. St. A. — Vom 17. April 1894.

Kl. 21. L. 9066. Trockenelement. V. Ludvigsen, Kopenhagen, Johannevej 42. — Vom 30. August 1894.

Kl. 40. C. 4894. Reinigung von Zinksalzlösungen auf elektrolytischem Wege. Parker Cogswell Choate, New York, 38 Wall Street. — Vom 8. Januar 1894.

Kl. 40. H. 15095. Rotierende Elektrode Henry Alonzo House sen. & Henry Alonzo House jr. East Cowes, & Robert Rintoul Symon, London. — Vom 20. August 1894.

Kl 40. K 10820. Elektrolytisches Verfahren zur Darstellung von reinem Chrom und Mangan und deren Legierungen. Firma Friedr Krupp, Essen. — Vom 31. Mai 1893.

Kl. 48. S. 8063. Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung von Metallpulver. Joseph Sachs, New-York, 14 Dey-St., N.-Y., U. St. A. — Vom 26. Juni 1894.

Kl. 75. K. 12227. Apparat zur Elektrolyse mittels ruhender Quecksilber-Kathode. Dr. Carl Kellner, Wien und Hallein. — Vom 22. Oktober 1894.

Erteilungen.

Kl 12. No. 78829. Verfahren zur Darstellung von Amidophenolderivaten durch elektrolytische Reduktion von aromatischen Nitroaminen. 2. Zusatz zum Patent 75260. Farbenfabriken vorm Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.

Kl. 21. No. 78537. Einrichtung, um an elektromagnetischen Apparaten die Einflüsse der Hysteresis zu beseitigen. B. Abdank-Abakanowicz, Paris. — Vom 22. März 1893 ab.

Kl 21. No. 78841. Neuerung an galvanischen Elementen. W. Walker jr, Birmingham, F. R. Wilkins, Handsworth & J. Lones, Smethwick, Engl. — Vom 15. Februar 1894 ab.

Kl. 40. No. 78564. Anode für elektrolytische Zwecke. Dr. W. Günther, Birkengang b. Stolberg. Rheinl. — Vom 19 Mai 1893 ab.

Kl. 48 No. 78361. Elektrolytisches Verfahren zur Erzeugung von Draht und dergl. R. D. Sanders, Easthourne, Hartfield House, Essex. Engl — Vom 22. März 1894 ab.

Kl. 75. No. 78732. Diaphragmenkasten für elektrolytische Zwecke. Firma Carl Pieper, Berlin N.W. — Vom 20. Januar 1894 ab.

Übertragungen.

Kl. 48. No. 78132. Lucian Brunner, Wien. Herstellung teilweise emaillierter, teilweise galvanoplattierter Metallgeschirre. — Vom 26. Juli 1892 ab.

Löschungen.

Kl. 21. No. 52223. Verfahren zur Ablagerung von Chlorsilber auf der Kohlenelektrode von Trockenelementen.

Kl. 40. No. 21775. Neuerungen in dem Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung des Zinks aus Erzen.

Kl. 42. No. 56633. Elektr. Temperatur-Messapparat.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21. No. 31149. Füll- und Gasabzugsrohr mit durchlochter Gummiplatte an galvanischen Elementen C. Erfurth, Berlin, Neuenburgerstr. 7. — Vom 28. September 1894. — E. 865.

(Aufgestellt durch das Patent- und technische Bureau von C. Grenert in Berlin.)

Berichtigung.

Elektrolyse von Zuckersäften.

Im 8. Hefte der elektrochemischen Zeitschrift findet sich auf Seite 115 ein aus „Elektrotechn. 1894 XIII, 201“ entnommenes Referat über einen Vortrag von H. Daix, die Diffusion des Zuckersaftes mit Hülfe der Elektrizität betreffend. Freundlicher Mitteilung zufolge fasst Herr V. Daix im völligen Gegensatze zu der darin angeführten Aeusserung nach einer Kritik der bisher bekannt gewordenen auf einer Kombination von Elektrolyse und Osmose beruhenden Verfahren — wie das von Despeissas oder von Maigrot-Sabates etc. — seine Meinung dahin zusammen, dass alle derartigen Versuche nie zum Ziele führen würden. Wenigstens habe bisher kein einziger der vielen patentierten Verfahren, die hierauf basieren, in die Praxis Eingang gefunden. Auch in dem, was über das Verfahren von Schollmeyer-Behm-Dammeyer an angegebener Stelle gesagt wurde, finden sich einige Unrichtigkeiten. So soll der Saft nach der Elektrolyse mit ca. 0,5 prozentiger Kalkmilch versetzt werden, während es heissen müsste, dass der Saft nach der Elektrolyse mit ca. 0,5 % CaO behandelt wird. Schliesslich wird unter den Vorteilen des Verfahrens eine Ersparnis von 14 kg Knochenkohle auf eine Tonne Rüben angeführt, was Herr Daix nicht gesagt hat, schon aus dem einfachen Grunde nicht, weil die Knochenkohle zur grossen Freude der Fachleute schon längere Zeit fast gänzlich aus dem Betriebe der Rohzuckerfabriken geschwunden ist. Von einem näheren Eingehen auf die Elektrolyse der Zuckersäfte wird an dieser Stelle Abstand genommen. Dafür wird aber, sobald die Versuche mit dem letztgenannten Verfahren, das berufen scheint sich in der Zuckerfabrikation Eingang zu verschaffen, zu einem gewissen Abschlusse gelangt sind, in der vorliegenden Zeitschrift eine eingehende Abhandlung erscheinen. —a.—

Verantwortlicher Redakteur: Dr. A. Neuburger, Berlin. — G. Fischer, Verlag, Berlin W., Steglitzerstr. 49.
Druck von A. Seydel & Cie., Berlin C., Neue Friedrichstr. 48.

Elektrochemische Zeitschrift.

Heft 10. 1894.

Elektrolytische Trennungen.*)

Von
Edgar F. Smith und Henry E. Spencer.

I. Silber von Kupfer.

Die auf die Elektrolyse bezügliche Litteratur enthält zwei Vorschläge, welche sich auf die Trennung dieser Metalle beziehen. Die erste rührt von Classen her (Quant. Analyse durch Electrolyse. 3. Aufl. p. 124).

In Wirklichkeit liegt aber hier keine elektrolytische Methode vor, da der Verfasser vorschlägt, die Metalle zuerst dadurch zu trennen, dass man das Silber als Oxalat ausfällt, dieses abfiltriert, in Kaliumcyanid auflöst und dann die Lösung des Silberkaliumcyanids durch den elektrischen Strom zerlegt. Das vom Silberoxalat abfiltrierte Doppelsalz von Kupfer- und Ammoniumoxalat, welches in Wasser löslich ist, wird ebenfalls elektrolysiert. Ueber die thatsächliche Anwendung dieser Methode scheinen keine nähern Zahlenangaben veröffentlicht worden zu sein.

Die Unlöslichkeit des Silberoxalates in Ammoniumoxalat wird nicht allgemein zugestanden (Rose, Analyt Chemie, I, 342), so dass man wohl erwarten kann, wenn diese Angabe wahr ist, dass das abgeschiedene Kupfer Silber enthalten wird. Es wurden deshalb Versuche angestellt, um sich über die Genauigkeit dieser Methode Gewissheit zu verschaffen. Die Resultate einiger dieser Versuche, welche zum mindesten ganz instruktiv sind, sind nachfolgend angegeben.

Versuch 1. 10 ccm einer kaltgesättigten Ammoniumoxalatlösung wurden zu einer Lösung gegeben, die 50 ccm. Kupfersulfatlösung (0,2284 g metallisches Cu) und 10 ccm. Silbernitratlösung (0,100 g metallisches Ag) enthielt. Das abgeschiedene Silberoxalat wurde abfiltriert und mit 10 ccm Ammoniumoxalatlösung und dann mit reinem Wasser ausgewaschen. Die Waschwässer waren farblos und das Filtrat vollkommen klar, nicht die geringste Trübung konnte bemerkt werden. Die Flüssigkeit, welche nunmehr 200 ccm. Volumen hatte, wurde auf 50° erhitzt und mit einem Strom von 3—4 ccm. Knallgas pro Minute zersetzt. Dieses Verfahren war dem von Classen (Elektrolyse pp. 78, 124) vorgeschriebenen so viel als möglich gleich, da es derselbe unterlassen hat, genauere Angaben zu machen, die Wahl der Verhältnisse vielmehr dem Operierenden überlassend. Das Niederschlagen des Kupfers erfolgte rasch und in jeder Hinsicht befriedigend. Der Kupferniederschlag wog 0,2285 g, so dass die Trennung vollständig und keineswegs mangelhaft erschien. Als jedoch das Kupfer in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und nach dem Verdünnen mit Wasser mit etwas Salzsäure versetzt wurde, bildete sich eine entschiedene Trübung, welche von Silberchlorid herrührte.

Versuch 2. Bei diesem Versuch wurde die Menge des Kupfers auf 0,1142 g reduziert, während das vorhandene Silber 0,1 g betrug. 25 ccm der Ammoniumoxalatlösung wurden zur Fällung verwendet und noch 11 ccm zum Auswaschen. Sonst waren die Bedingungen die gleichen wie bei Versuch 1.

Der Kupferniederschlag wog 0,1140 anstatt 0,1142 g, wie die Theorie erfordert, und doch enthielt er einen bemerkbaren Betrag an Silber, wie die Prüfung des Kupfers ergab.

Versuch 3. Die Details sind genau wie bei Versuch 1.

Das niedergeschlagene Kupfer wog 0,2283 g, ergab aber nach der Lösung 0,0012 g Silberchlorid, die 0,009 g metallischem Silber entsprechen.

Versuch 4. Derselbe wie Versuch 2. Der Kupferniederschlag hatte ein Gewicht

*) Nach von den Verfassern freundlichst eingesandtem Sonderabdrucke aus The Journal of the American Chemical Society Bd. XVI, No 6.

von 0,1134 g, also 0,0008 g zu wenig, nichtsdestoweniger aber zeigte sich bei der Prüfung die Gegenwart von 0,009 g Silber.

Noch mehr Versuche wurden unternommen, unter Variierung der Mengen des Kupfers, Silbers und Ammoniumoxalats, aber jedesmal zeigte es sich, dass Silber mit dem Kupfer sich niedergeschlagen hatte.

Der unvermeidliche Schluss ist also, dass, obwohl Silberoxalat bei Abwesenheit anderer Metalle unlöslich ist, dasselbe doch bei Gegenwart von Kupfer in wägbaren Mengen mit in Lösung geht. Dabei wurde immer Sorge getragen, dass nicht absolut klare Lösungen nicht zur Elektrolyse kamen. Zuweilen bereitete es grosse Schwierigkeit, ein klares Filtrat vom Silberoxalat zu bekommen, alle trüben Filtrate aber wurden verworfen. Die oben gegebenen Resultate beweisen, dass der Vorschlag Classen's (loc. cit.) in Bezug auf die Trennung von Silber und Kupfer die Beachtung derjenigen, welche sich mit der Elektrolyse beschäftigen, nicht verdient.

Nach einem in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1892, 696 von Rüdorff publicierten Artikel scheint es, dass dieser Chemiker mit Classen's Methode ebensowenig befriedigende Resultate erzielte. Es sind daher die in dieser Mitteilung gegebenen Versuche zugleich eine Bestätigung von Rüdorff's Beobachtungen, sofern sie die Trennung des Silbers und Kupfers betreffen.

Der zweite Vorschlag zur elektrolytischen Trennung dieser zwei Metalle wurde von Smith und Frankel (J. Frankl. Inst. 1889; Smith's Electrochemical Analysis p. 100) gemacht. Sie elektrolysierten eine Lösung, welche die Doppelcyanide derselben in Gegenwart eines Ueberschusses von Alkalicyanid enthielten. Zahlreiche Wiederholungen ihrer Methode, die in diesem Laboratorium ausgeführt wurden, bestätigen ihre Beobachtung. Rüdorff (loc. cit.) fand diese Trennung ebenfalls befriedigend. Wie weiter angegeben ist, kann die Zeitdauer sehr abgekürzt werden, wenn man nur die Lösung bei einer Temperatur von 65—70° C. elektrolysiert. Die Methode wird dadurch viel besser anwendbar.

Die damit erzielten Resultate folgen hier.

Versuch 1. Eine der Elektrolyse unterworfene Lösung enthielt 0,1 g metallisches Silber und 0,1140 g metallisches Kupfer. Die Menge des vorhandenen Cyankaliums betrug 1,8 g. Während der ganzen Dauer der Zersetzung wurde die Temperatur der Flüssigkeit auf 65° gehalten. Die Stromdichte ND_{100} betrug 0,07 Amp, die Lösung war auf 200 ccm verdünnt. Die zur vollständigen Fällung des Silbers nötige Zeit war ungefähr 3 Std., der Niederschlag wog 0,0996 g, er enthielt kein Kupfer.

Versuch 2. Bei diesem Versuche waren die Bedingungen ähnlich denjenigen in 1. Der Silberniederschlag wog 0,1 g und enthielt kein Kupfer.

Ein silbernes 10 cts-Stück wurde aufgelöst und die Lösung auf ein bestimmtes Volumen verdünnt. 25 ccm dieser Lösung enthielten 0,1081 g metallisches Silber.

Zur Lösung wurde 1 g Cyankalium gegeben und das Ganze auf 200 ccm verdünnt. Die Temperatur der Flüssigkeit während der Elektrolyse betrug 60° C., die zur Fällung nötige Zeit 3 Std. Der Silberniederschlag hatte ein Gewicht von 0,1080 g und war frei von Kupfer.

Fünfzig ccm der Münzenlösung (0,2162 g met. Silber) wurden mit 2 g Cyankalium vermischt, auf 225 ccm verdünnt, auf 65° erhitzt und mit einem Strom der ND_{100} = 0,07 Amp elektrolysiert. Das niedergeschlagene Silber wog 0,2153 g.

Es ist daher die so abgeänderte Methode von Smith und Frankel überall anwendbar, wo man Resultate in verhältnismässig kurzer Zeit erhalten will.

II. Quecksilber von Kupfer.

Diese Metalle werden gleichfalls vollständig von einander getrennt durch die elektrolytische Zersetzung ihrer Doppelcyanide. (Smith u. Frankel, Am. Chem. J. 11. 264, 104; Smith u. Mc Canley, J. Anal. Appl. Chem. 5. 489 und Ber. d. chem. Ges. 24. 2936, ebenso Freudenberg, Zts. phys. Chem. 12. 113.) Die Trennung ist von keinen Schwierigkeiten begleitet und der einzige Vorwurf, den man dieser Methode machen könnte, ist der, dass man beträchtliche Zeit zu ihrer Ausführung braucht.

Um die Zeitdauer bedeutend zu vermindern, ist es, wie im Falle des Silbers und Kupfers, nur nötig, die zu elektrolysierende Lösung zu erhitzen. So z. B.

Versuch 1. Eine 200 ccm betragende Lösung, welche 0,2167 g metallisches Quecksilber, 0,2156 g metallisches Kupfer und 2 g Cyankalium enthielt, wurde auf 65° C. erhitzt und mit einem Strom der ND_{100} = 0,08 Amp elektrolysiert. In

$3^1/_2$ Std. war die Fällung beendet, der Quecksilberniederschlag war festhaftend nnd wog 0,2168 g, er enthielt kein Kupfer.

Versnch 2. Die Bedingungen waren fast dieselben wie in 1. Ein Strom von 0,06 Amp ND_{100} wirkte während 4 Std., das niedergeschlagene Quecksilber wog 0,2169 g, aber es enthielt kein Kupfer.

Versuch 3. Die Temperatur der Lösung 70° C., die Stromdichte ND_{100} = 0,08 Amp, die Versuchsdaner 4 Std. Das abgeschiedene Quecksilber hatte ein Gewicht von 0,2170 g und enthielt kein Kupfer.

Versuch 4. Bei diesem Versnch war die Menge jedes Metalls die Hälfte, wie in den vorhergehenden Versuchen, ebenso war nur 1 g Kaliumcyanid vorhanden. Nach 3 Std. wurde mit einem Strome der Dichte ND_{100} = 0,08 Amp aus der auf 70° erhitzten Lösung Quecksilber im Gewichte von 0,1083 g ausgeschieden, in welchem Knpfer nicht gefunden wurde.

III. Silber von Cadmium.

Diese Metalle werden gewöhnlich in salpetersaurer Lösung elektrolytisch von einander getrennt. Da beide durch ziemlich schwache Ströme aus der Lösung der Doppelcyanide ausgefällt werden, so glaubten die Verfasser bis vor kurzem nicht, dass dieselben aus einer derartigen Lösung voneinander getrennt werden könnten. Die beiden folgenden Versuche zeigen jedoch, dass dies thatsächlich der Fall ist. In kalter Lösung kann die Trennung nicht ausgeführt werden, das Silber ist dann immer mit Cadmium verunreinigt.

In den beifolgenden Versuchen sind die günstigsten Bedingungen angegeben.

Versuch 1. Eine Lösung von 200 ccm Volumen enthielt 0,1000 g metallisches Silber, eine gleiche Menge von metallischem Cadmium und 3 g Cyankalium. Sie wurde auf 65° erhitzt und dann während $3^1/_2$ Std. mit einem Strom von ND_{100} = 0,04 Amp elektrolysiert.

Das niedergeschlagene Silber wog 0,1004 g, Cadmium konnte darin nicht gefunden werden. Die Pole waren 2 Zoll (5 cm) von einander entfernt.

Versnch 2. Unter denselben Bedingungen wie bei 1 wog der Silberniederschlag 0,0999 g.

Universität von Pennsylvanien.

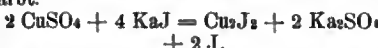
Über die Gehaltsbestimmungen von galvanischen Bädern.

Von

Dr. M. Krüger. (Fortsetzung.)

II. Znr Bestimmnng des Gehaltes an Knpfervitriol können wir uns a) der maassanalytischen nnd b) der elektrolytischen Methode bedienen.

a) Für die titrimetrische Bestimmung des Knpfervitriols resp. des Knpfers kommt hier besonders die jodometrische Methode in Betracht. Wird Knpfersnlfat mit Jodkalium versetzt, so entsteht neben einem weissen Niederschlag von Knpferjodür noch freies Jod, welches die Flüssigkeit braun färbt.



$$2\,CuSO_4 + 4\,KaJ = Cu_2J_2 + 2\,Ka_2SO_4 + 2\,J.$$

Es entspricht also 1 Mol. $CuSO_4$ einem Atom freigewordenen Jod. Dieses Jod kann mit einer Lösung von unterschwefligsanrem Natrinm bestimmt werden nnd damit ergiebt sich zugleich durch eine einfache Rechnung die Menge des vorhandenen Knpfervitriols $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$.

Znr Ausführung dieser Titration verwendet man eine Jod- nnd eine Natrinmthiosulfatlösnng nnd zwar in der Form von $^1/_{10}$ Normallösungen. Die Wechselwirkung zwischen Jod und nnterschwefligsaurem Natrinm erfolgt in der Weise, dass 1 Mol. Jod (= 127 Gew.-Tl.) 1 Mol. Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3 \cdot 10\,H_2O$ = 248 Gew.-Tl.) entspricht. Es sind also 12,7 g Jod resp. 24,8 g nnterschwefligsaures Natrinm je znm Liter aufzulösen.

Für die Jodlösung werden genan 12,7 g resnblimiertes Jod zwischen gut auf einander passenden Uhrgläsern abgewogen, in einen Mischzylinder gebracht, der eine konz. Lösung von 18 g reinem, jodsauren Kaliumfreien Jodkalium enthält nnd das Ganze nach dem vollständigen Auflösen des Jodes genan auf 1 Liter verdünnt. In einem zweiten Mischzylinder werden 24,8 g krystallisiertes nnterschwefligsaures Natrium aufgelöst und auf etwa 950 ccm verdünnt. Mit Hilfe der Jodlösnng wird nnn die Natriumthiosulfatlösnng eingestellt, indem man zn einer bestimmten Menge derselben solange Jodlösung zufliessen lässt, bis ein ganz geringer Ueberschuss mit der als Indikator zngesetzten frischbereiteten Stärkelösung*) bleibende Blanfärbung von

*) Die Stärkelösung erhält man durch Ueberschütten von mit Wasser angerührter Stärke mit dem 100fachen Gewicht kochenden Wassers, kurzem Aufkochen und Abfiltrieren der Lösung.

sich bildender Jodstärke erzielt. Eine nach dem Schema der Schwefelsäure auszuführende Rechnung ergibt, wie weit die Natriumthiosulfatlösung noch zu verdünnen ist, damit ein ccm derselben genau einem ccm der Jodlösung entspricht.

Zur Kupferbestimmung des sauren Kupferbades misst man 10 ccm in ein 100 ccm haltendes Messkölbchen mit eingeriebenem Glasstöpsel, gibt zur Neutralisation der freien Schwefelsäure die bei der vorhergegangenen H_2SO_4 Bestimmung gefundene Men$_{20}$ Natronlauge zu und schüttelt um, bis sich der entstandene Niederschlag wieder gelöst hat. Dann füllt man mit destilliertem Wasser genau bis zur Marke auf, schüttelt gut durch und misst von dieser Lösung wieder 10 ccm mit der Pipette in ein anderes 100 ccm Messkölbchen. Man hat hierdurch demnach 1 ccm des Kupferbades abgemessen. Hierzu giebt man etwa 20 ccm 10 %iger Jodkaliumlösung, verschliesst mit dem Stöpsel, schüttelt um und wartet kurze Zeit.

Nun lässt man aus der mit unterschwefligsaurem Natrium gefüllten Bürette solange zufliessen, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist und gibt noch einen kleinen Ueberschuss dazu. Diesen misst man mit der Jodlösung zurück, nachdem man zuvor mit Stärkelösung versetzt hat, bis zur auftretenden Blaufärbung (Restanalyse). Es ist nötig so zu verfahren, um als Endreaktion die äusserst scharfe Jodstärkereaktion zu erhalten. Die Anzahl der verbrauchten ccm Natriumthiosulfatlösung, vermindert um die bis zur Blaufärbung zugesetzten ccm Jodlösung, ergibt mit 24,95 multipliciert die Menge des in einem Liter Bad enthaltenen Kupfervitriols (Kupfervitriol = 249,5, 1 ccm $Na_2S_2O_3$ Lösung entspricht 0,02495 g Vitriol).

Beispiel. Es seien der mit Jodkalium versetzten Kupferlösung 9 ccm $^1/_{10}$ Normal-natriumthiosulfatlösung zugesetzt worden, der Ueberschuss wurde mit 1,27 ccm Jodlösung zurücktitriert. Demnach wurden eigentlich 9 — 1,27 = 7,73 ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung verbraucht und die Menge des Kupfervitriols im Liter Bad ergibt sich zu 7,73 · 24,95 = 192,86 g.

Ebenso wie für die Schwefelsäure kann man sich auch hier im Vornherein ausrechnen, wieviel ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung bei der Kupferbestimmung eines Bades von bestimmter Zusammensetzung gebraucht werden. Wurde bei der Herstellung des Bades für den Liter Flüssigkeit 200 g Kupfervitriol genommen, was 0,2 g in dem zur Analyse gelangenden einen ccm entspricht, so ist die Anzahl der nötigen ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung 0,2 : 0,02495 = 8,01 cm.

b) Die **elektrolytische Bestimmung** des Kupfergehaltes kann sich natürlich bezüglich der Raschheit der Ausführung nicht mit einer titrimetrischen Methode messen, bedarf aber auch keiner Normallösungen, die gerade bei der Jodometrie nicht von besonders langer Dauer sind, sich leicht zersetzen, dadurch den Titer ändern und infolgedessen einer fortwährenden Kontrolle unterworfen werden müssen. Ueberdies sind bei dieser elektrolytischen Methode die Manipulationen äusserst einfach und wenn auch das Resultat nicht sofort, sondern erst nach etwa 3 Stunden erlangt wird, so kommt dies gerade hier äusserst wenig in Betracht, denn während der ganzen Zeit des Niederschlagens kann man Anderes besorgen.

Ein besonderer Vorteil der elektrolytischen Bestimmungen liegt darin, dass man eine grössere Reihe solcher Analysen zu gleicher Zeit nebeneinander ausführen kann, wenn nur das nötige Schalen- und Elektrodenmaterial zur Verfügung steht.

Die Ausführung der Elektrolyse geschieht mit dem in der Einleitung beschriebenen Apparat. Es werden mit der Pipette genau 10 ccm des Kupferbades in die bestens gereinigte, ausgeglühte und gewogene Platinschale abgemessen, hierzu, um eine schnellere Abscheidung des Kupfers bei höheren Stromdichten vornehmen zu können, etwa 3 ccm reine konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,36), bei hohem Schwefelsäuregehalt etwas weniger, zugegeben und nach dem Verdünnen bis auf etwa 1 cm unter den Rand der Schale ein Strom der Stromdichte ND_{100} = 1 Amp. durchgeleitet. Bei einer Schale mit einer benetzten Fläche von 150 qcm betrüge also die anzuwendende Stromstärke bis 1,5 Amp. Vorteilhaft ist Erwärmen auf etwa 55°.

Das Kupfer scheidet sich an der als negative Elektrode dienenden Platinschale mit sehr schön roter Farbe festhaftend ab. Das Ende der Fällung (die Elektrolyse darf nicht zu lange fortgesetzt werden, da durch Reduktion der Schwefelsäure die Bildung von Schwefelkupfer eintritt) erkennt man daran, dass entweder ein schmaler, an der Schale eingehängter Streifen von Platinblech nach 10 Minuten keine Verkupferung mehr zeigt, oder dass einige mit einer Pipette herausgenommene Tropfen mit Ferrocyankalium keine Rottärbung

mehr gehen. Dann wäscht man, ohne den Strom zu unterbrechen, vermittelst des Waschapparates aus (Einlaufenlassen bis zum Rand der Schale und darauffolgendes Ablassen bis zum Rand des Niederschlages) solange bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagiert, nimmt die Schale vom Stativ, spült noch mit Brunnen- und destilliertem Wasser gut ab, entfernt das Wasser rasch durch Waschen mit absolutem Alkohol, den Alkohol mit Aether (über Natrium destilliert), wischt die Aussenseite der Schale mit einem saubern Tuch gut ab, trocknet kurze Zeit bei 100° im Luftbad und wägt. Die Differenz der beiden Wägungen ist das Gewicht des in der Probe enthaltenen Kupfers und ergibt mit 394,33 multipliciert die Menge des Kupfervitriols in einem Liter des Bades.

Anstatt in saurer Lösung kann man die Ausfällung des Kupfers auch in ammoniakalischer Lösung vornehmen, wenn man folgende Vorschrift benutzt.

10 ccm des Kupferbades werden mit Ammoniak versetzt, bis der entstehende Niederschlag sich eben wieder aufgelöst hat, dann 25 ccm Ammoniak vom spez. Gew. 0,96 und 4 g Ammoniumnitrat zugegeben und mit einem Strom der Dichte ND_{100} = 0, . Amp. elektrolysiert.

Die weitere Behandlung (Erkennung der beendigten Fällung und das Auswaschen) ist wie oben vorzunehmen.

Wiederherstellung des Bades.

Die durch die Analyse erhaltenen Zahlen geben uns nun auch Mittel an die Hand, um ein durch die Stromarbeit in seiner Zusammensetzung verändertes Bad wieder zu regenerieren. Einen zu grossen Überschuss an freier Schwefelsäure, welcher zugleich ein Manko an Kupfer anzeigt, wird man durch Zugabe von kohlensaurem Kupfer zu entfernen haben, wodurch zugleich das fehlende Kupfer ersetzt wird. Sollte Kupfervitriol fehlen, so wird man von diesem zusetzen, indem man die bestimmte Menge der Krystalle in einem Porzellansieb in das Bad einhängt. Vorausgesetzt ist, dass eine Konzentrationsvermehrung durch Verdunsten immer durch Nachfüllen von Wasser bis zu einer bestimmten Marke im Bad vor der Analyse aufgehoben werden soll, weil nur dadurch ein direkter Vergleich erzielt wird.

Doch kann auch eine Konzentrationsänderung durch die Analyse entdeckt und die Mittel für Abschaffung derselben bestimmt werden.

Ein Kupferbad habe eine ursprüngliche Zusammensetzung von 20pCt. Kupfervitriol und 3 pCt. Schwefelsäure, also 200 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ und 30 g H_2SO_4 im Liter besessen. Bei einer Analyse desselben zeigte sich aber, dass der Schwefelsäuregehalt auf 39,7 g pro Liter gestiegen der Kupfervitriolgehalt auf 173,8 pro Liter gesunken war. Soll das Bad wieder seine erste Zusammensetzung erhalten, so muss vorerst das Plus der Schwefelsäure mit Kupfercarbonat neutralisiert werden.

Das zur Verfügung stehende basisch kohlensaure Kupfer enthalte, wie durch eine Analyse gefunden werden kann, 60 pCt. Kupfer, dann werden von 100 g H_2SO_4 108 g des kohlensauren Kupfers gelöst und 254,6 g Kupfervitriol daraus gebildet. Um nun die über den normalen Gehalt des Bades überschiessenden 9,7 g Schwefelsäure pro Liter zu neutralisieren, müssen $9{,}7 \cdot 1{,}08 = 10{,}48$ g kohlensaures Kupfer zugegeben werden, wodurch die Menge des Kupfervitriols sich um $9{,}7 \cdot 2{,}546 = 24{,}7$ g vermehren muss. Da nach Analyse dem Bade aber 26,2 g Kupfervitriol fehlen, müssen noch 1,5 g desselben pro Liter zugesetzt werden, um die ursprüngliche Zusammensetzung wieder herzustellen.

Eine Erhöhung der Konzentration würde sich bei dieser Rechnung daran erkennen lassen, dass der durch die Analyse gefundene Kupfervitriolgehalt, vermehrt um die bei der Neutralisation der überschüssigen Schwefelsäure entstehende Kupfervitriolmenge eine höhere Zahl ergeben würde, als der ursprüngliche Gehalt. Ein solches Beispiel sei ebenfalls angegeben, um demjenigen, der nur von Zeit zu Zeit seine Kontrolle ausüben und eine Wiederherstellung vornehmen kann, wenn er sich dafür interessiert, die nötigen Anhaltspunkte zu verschaffen. Natürlich gilt dies für alle Bäder, nur müssen die massgebenden Verhältnisse berücksichtigt werden.

Die Zusammensetzung des vorher angenommenen Kupferbades betrage nun auf Grund der Analyse 41,1 g Schwefelsäure und 184,4 g Kupfervitriol pro Liter.

Es scheint, als ob ausser der Vermehrung der Schwefelsäure eine Verminderung des Kupfervitriols eingetreten sei. Die Rechnung aber lehrt uns, dass hier eine Konzentration stattgefunden hat. Die zur Neutralisation nötige Menge kohlensaures Kupfer von obigem Gehalt beträgt $11{,}1 \cdot 1{,}08 = 12$ g pro Liter,

wodurch ins Bad 28,26 g Kupfervitriol kommen. Dies aber ergiebt mit den im Bad schon vorhandenen 184,4 g 212,66 g Kupfervitriol, während blos 200 g vorhanden sein sollen. Durch Verdünnen des Bades entsprechend dieser Mehrung des Kupfervitriolgehaltes würde aber wieder die Konzentration der Schwefelsäure abnehmen. Es ist nun durch eine algebraische Rechnung sehr einfach festzustellen, wie viel Kupfercarbonat zugegeben und wie weit die Verdünnung zugleich getrieben werden darf.

Sei die gefundene Schwefelsäuremenge a, der Kupfervitriolgehalt b, die Konzentration der Schwefelsäure im ursprünglichen Bad auf den Liter bezogen c und die des Vitriols d, so ergiebt sich für den Fall, dass die Lösung schwefelsäurereicher und konzentrierter geworden und dieser Schaden durch Zugeben von x g kohlensauren Kupfers vom Wirkungswerte w und Verdünnen der Lösung auf y gut gemacht werden soll, folgendes.

x g kohlensaures Kupfer vom Wirkungswerte w binden $\frac{98}{63,5} \cdot w \cdot x$ g Schwefelsäure und liefern $\frac{249,5}{63,5} \cdot w \cdot x$ g Kupfervitriol. Soll der ursprüngliche Zustand dadurch wiederhergestellt werden, so müssen die nach der Neutralisation vorhandenen Mengen Schwefelsäure und Vitriol in demselben Verhältnis zu einander stehen, wie die Konzentration des ursprünglichen Bades.

Also

$$\left(a - \frac{98}{63,5} \cdot w \cdot x\right) : \left(b + \frac{249,5}{63,5} \cdot w \cdot x\right) = c : d$$

oder

$$b\,c + \frac{249,5}{63,5} \cdot w \cdot x \cdot c = a\,d - \frac{98}{63,5} \cdot w \cdot x \cdot d$$

$$\left(\frac{249,5}{63,5} \cdot w \cdot c + \frac{98}{63,5} \cdot w \cdot d\right) \cdot x = a\,d - b\,c$$

$$x = \frac{a\,d - b\,c}{\frac{w}{63,5}\left(249,5\,c + 98\,d\right)}$$

Unter Benutzung der oben angeführten Analyse ergiebt sich in Zahlen:

$$x = \frac{41,1 \cdot 200 - 184,4 \cdot 30}{\frac{0,6}{63,5}\left(249,5 \cdot 30 + 98 \cdot 200\right)} = \frac{8220 - 5532}{\frac{6}{635}\left(7485 + 19600\right)} = \frac{2688 \cdot 635}{6 \cdot 27085} = 10,5 \text{ g},$$

d. h., es müssen 10,5 g kohlensaures Kupfer zur Neutralisation verwendet werden und nicht, wie oben ausgerechnet, 12 g.

Um nun die Verdünnungszahl zu finden, rechnen wir uns zuerst aus, wie viel freie Schwefelsäure nach der Neutralisation noch vorhanden ist.

10,5 g kohlensaures Kupfer binden $\frac{98}{63,5} \cdot 0,6 \cdot 10,5 = 9,72$ g Schwefelsäure (s. obige Formel).

Demnach sind noch vorhanden $41,1 - 9,72 = 31,38$ g Schwefelsäure.

Damit nun aber wieder die Konzentration der Schwefelsäure auf 30 gebracht wird, muss eine Verdünnung auf $\frac{31,38}{30}$ l erfolgen, d. h. auf 1,046 l.

Es müssen also 46 ccm Wasser pro Liter Bad zugefügt werden. Eine Kontrolle, ob man richtig gerechnet hat, kann man insofern ausführen, als man auch für den schliesslich vorhandenen Kupfervitriol (gefundener und bei der Neutralisation gebildeter) die Verdünnung zur ursprünglichen Konzentration ausrechnet, beide Resultate müssen mit einander übereinstimmen.

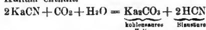
Bezüglich der Zugabe des kohlensauren Kupfers zur Lösung ist noch zu bemerken, dass man die abgewogene Menge desselben am besten in einer Porzellanschale gut mit einem kleinen Teil des Kupferbades zu einem dünnen Brei verrührt und erst dann dem Bade zusetzt. Während dieser Zeit ist das Bad ausser Betrieb zu setzen, da sich Kohlensäuregas entwickelt, das sich in Blasen auf den Gegenständen festsetzen und dadurch Unregelmässigkeiten im Niederschlage hervorrufen könnte.

Das cyankalische Kupferbad.

Das cyankalische Kupferbad, welches zur Verkupferung von Zink, Eisen etc., also Metallen, die von Schwefelsäure angegriffen werden, verwendet wird, enthält in Lösung Kupfercyanürcyankalium $Cu_2(CN)_2 \cdot 2\,KaCN$ neben freiem Cyankalium KaCN und meistens noch einige bei der Bereitung desselben mit hineingekommene Salze, z. B. schwefelsaures Kalium, essigsaures Kalium etc., welche aber für die Analyse insofern nicht in Betracht kommen,

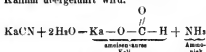
als ihre An- oder Abwesenheit keinen besonderen Einfluss auf die Erzielung eines guten Niederschlages hat. Allerdings dürfen diese Zumischungen nicht in zu grossen Mengen vorhanden sein, dies lässt sich aber leicht durch eine zweckentsprechende Behandlung und Regeneration erreichen.

Durch die Unbeständigkeit des Cyankaliums tritt eine fortwährende Änderung in der Zusammensetzung der cyankalischen Bäder ein. Durch die Kohlensäure der Luft wird das Cyankalium allmählich zersetzt in kohlensaures Kalium und Blausäure*), so dass schon das für die Herstellung der Bäder verwendete reine Cyankalium eine gewisse Menge kohlensaures Kalium enthält.



$$2\,KaCN + CO_2 + H_2O = \underbrace{Ka_2CO_3}_{\text{kohlensaures Kalium}} + \underbrace{2\,HCN}_{\text{Blausäure}}$$

Ausserdem zerfällt es von selbst durch Wasseraufnahme in Ammoniak und ameisensaures Kalium, welch letzteres durch den Strom ebenfalls in kohlensaures Kalium übergeführt wird.



$$KaCN + 2\,H_2O = \underbrace{Ka-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H}_{\text{ameisensaures Kali}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak}}$$

Eine weitere Zersetzung kann das Cyankalium durch den elektrischen Strom erleiden, besonders wenn derselbe zu stark ist; es zerfällt dann in Kaliumhydroxyd, Cyan und Wasserstoff unter gleichzeitiger Wasserzersetzung. Ersteres wird durch allmähliche Kohlensäureaufnahme aus der Luft zu kohlensaurem Kalium, die beiden anderen Stoffe sind gasförmig und entweichen, das Cyan liefert nebenbei noch höhere Polymerisationsprodukte, Paracyan, welches Gelb- bis Braunfärbung des Bades bewirkt.

Durch diese Veränderungen wird das Kupferbad allmählich schlechter, es ist daher nötig, die Bestandteile desselben von Zeit zu Zeit zu bestimmen und für eine Ausscheidung schädlicher resp. Ergänzung fehlender Stoffe zu sorgen.

Die Analyse eines solchen cyankalischen Kupferbades erstreckt sich daher auf die Bestimmung 1. des freien Cyankaliums, 2. des kohlensauren Kaliums, 3. des Kupfers. Aus der Kupferbestimmung lässt sich sehr einfach durch Rechnung auch noch das gebundene Cyankalium ermitteln.

(Fortsetzung folgt.)

*) Deshalb ist auch die Überführung von kohlensaurem Kalium im Bad mittels Blausäure in Cyankalium ein Unding.

Eine einfache Methode zur Herstellung von Kupferoxyd-Elektroden für Kupfer-Oxyd-Zink-Alkali-Elemente.

Von
G. Oppermann in Ostorf bei Schwerin.

In neuerer Zeit werden die zuerst von Lalande angegebenen Elemente wieder mehr beachtet, nachdem dieselben lange Zeit ganz in Vergessenheit geraten waren. Sie bestehen aus einer Elektrode von Eisenhammerschlag, Kupferoxyd und ein oder zwei Zinkelektroden, umgeben von Kali- oder Natronlauge. Zwar liefern dieselben nur einen Strom von niedriger Spannung (0,8 Volt), aber der Strom ist kräftig und ausdauernd. Die Herstellung der Kupferoxyd-Elektroden ist umständlich und kostspielig, aber man kann dieselben auch ganz billig selbst herstellen. Man bereitet sich durch Auflösen von Kupfer-Abfällen in Salpetersäure eine Lösung von Kupfernitrat, und legt, wenn diese ganz gesättigt ist, eine oder mehrere Kohlenplatten hinein, lässt dieselben nach dem Herausnehmen trocknen; legt sie abermals in die Lösung, bis die Kohlenplatten sich vollständig vollgesogen haben. Dann lässt man die Platten völlig lufttrocken werden, und erwärmt dieselben erst langsam, später immer stärker, bis man die Kohlenplatten endlich über einer Gebläseflamme tüchtig und anhaltend erhitzt, bis alles Kupfernitrat in Kupferoxyd verwandelt ist; nur hüte man sich, dass das Kupferoxyd durch zu grosse Hitze zu metallischem Kupfer reduciert wird. — Mit solchen Kohlenplatten, die aus Retortenkohle bestehen, lässt sich dies ohne Schwierigkeit ausführen.

Man erhält Kupferoxydelektroden, die sehr porös und darum höchst wirksam sind. Sie lassen sich regenerieren, indem man sie mit Wasser gut auswäscht und dann einige Tage an der Luft liegen lässt, aus der sie wieder Sauerstoff aufnehmen.

Ein mittelgrosses, mit einer solchen und einer gleich grossen Zinkplatte ausgestattetes Element mit Füllung von schwacher Alkalilauge ergiebt eine Klemmenspannung von 1,2 Volt — gegen 0,8 Volt!

Referate.

Ueber die Behandlung der Diphtherie mit Antitoxinen, die ohne Vermittlung des tierischen Organismus darstellbar sind. G. A. Smirnow. (Berliner Klin Wochenschr, 1894. 30. 683.)

Diese Abhandlung ist für die Geschichte der Elektrochemie deshalb von grosser Bedeutung und für den Elektrochemiker von besonderem Interesse, weil es dem Verfasser zum ersten Male gelangen ist, Antitoxine auf rein elektrochemischem Wege, nämlich durch Elektrolyse, mit gutem Erfolge herzustellen. Da durch die Untersuchungen des Verf. der Elektrochemie ein neues grosses Gebiet erschlossen wurde, glauben wir über diese Arbeit ausführlich referieren zu sollen.

Bekanntlich gelingt es, nach Immunisierung mancher Tiere gegen gewisse Infektionskrankheiten, namentlich gegen Diphtherie und Starrkrampf, mit dem Blutserum dieser Tiere auch Menschen in mehr oder minder hohem Grade zu immunisieren Untersuchungen über die hierbei im tierischen Organismus sich abspielenden Vorgänge haben gezeigt, dass die bei der Immunisierung auftretenden Vorgänge sämtlich den gewöhnlichen chemischen Gesetzen unterliegen und sich hauptsächlich aus den Erscheinungen der Oxydation, der Reduktion, der Spaltung und der Synthese zusammensetzen. Von dieser Thatsache ausgehend, entschloss sich Verf. die Lösung der Frage in Angriff zu nehmen, ob es nicht möglich wäre, durch Oxydations- und Reduktionsreaktionen im Serum von normalen oder kranken Tieren, die also vorher nicht immunisiert wurden, Eigenschaften hervorzurufen, die dem Serum immunisierter Tiere eigen sind.

Verf stellte seine Versuche erst auf rein chemischem Wege an. und oxydierte das Serum mit Wasserstoffsuperoxyd, Natrium- resp. Baryumsuperoxyd etc ; ferner wurde das Serum mit Wasserstoff etc. reduziert. Wir können über diese rein chemischen Versuche umsomehr hinweggehen, als dieselben keinerlei zufriedenstellende Resultate ergeben Das so erhaltene Serum besass keine immunisierenden Wirkungen.

Zu positiven Ergebnissen hingegen hat die Elektrolyse geführt

Diese Methode wurde in Betreff der Eiweisskörper bis jetzt noch kein einziges Mal geprüft, weshalb Verf. zugleich die Ausarbeitung der Methode unternahm. Wird z. B. Hundeserum in einem Becherglase mit einer Scheidewand aus Glas elektrolysiert, so entsteht beim Durchgange eines relativ schwachen Stromes (6 Grenet'sche Elemente) schon nach kurzer Zeit am negativen Pole eine Trübung der Flüssigkeit. wobei letztere hier deutlich sauer reagiert; am positiven Pole bleibt dagegen die Flüssigkeit durchsichtig, während gleichzeitig ihre Alkaleszenz ganz bedeutend zunimmt.

Um nun das Serum von beiden Polen getrennt zu erhalten, benutzte Verfasser 100 bis 200 ccm fassende U-förmig gebogene Glasröhrchen mit Glashahnverschluss in der Mitte; nach Beendigung der Elektrolyse wird der Hahn geschlossen und auf diese Weise die eine Flüssigkeit von der anderen getrennt Da aber ein solcher mit Serum gefüllter Apparat dem Strome einen grossen Widerstand bietet, benutzte Verf. statt der gewöhnlichen Batterie aus Elementen eine Akkumulatorenbatterie von 110 Volt Aber auch bei Anwendung einer so starken Elektrizitätsquelle beträgt die anfängliche Stromstärke bei der Elektrolyse des Hundeserums in der beschriebenen Röhre ohne Einschaltung eines Rheostaten nicht mehr als 120–160 Milliampère. Die dabei im Serum ein tretenden Veränderungen sind folgende: zunächst bemerkt man eine Entwicklung von Gasbläschen an beiden Elektroden, dann beginnt am negativen Pole die Bildung von Eiweissgerinnseln, die teils nach oben auf schwimmen, teils zu Boden fallen, gleichzeitig damit fängt hier die Flüssigkeit an, sich zu trüben, während dieselbe am positiven Pole die ganze Zeit klar bleibt und auch keine Gerinnselbildung aufweist. Mit der Fortdauer der Elektrolyse wird die Gerinnselbildung geringer, die vorhandenen Coagula lösen sich sogar wiederum auf und die ganze Flüssigkeit wird hier trübe und stark sauer; dagegen bleibt am positiven Pole die Flüssigkeit während der ganzen Zeit klar und stark alkalisch. Wird ein derartiges saures resp. alkalisches Serum einem Kaninchen unter die Haut gespritzt so treten gewöhnlich keine Veränderungen der Temperatur ein; wenn man aber das saure Serum mit Alkali bis zur schwach alkalischen Reaction und das alkalische Serum mit Säure neutralisiert, so bewirkt 1 ccm dieser neutralen Flüssigkeit beim Kaninchen eine sehr bedeutende Temperaturerhöhung, bis 40,5° und zuweilen noch mehr, wobei die Steigerung der Temperatur 2–3 Stunden nach der Injektion beginnt, nach 5—6 Stunden ihr Maximum erreicht, um dann wiederum allmählich zu sinken; irgend welche andere Störungen sind am Tier nicht wahrzunehmen.

Was nun die Dauer der Elektrolyse und überhaupt verschiedene Einzelheiten anbetrifft, von deren Befolgung die Konstanz der beschriebenen Erscheinungen abhängt, so bildet diese Seite der Untersuchung die am meisten schwierige Aufgabe, da man sich hier stets im Dunkeln bewegt, und ausschliesslich aufs Probieren und Variieren unter Zuhilfenahme des Tierexperimentes angewiesen ist. Es gelang festzustellen, dass 100 ccm Hundeserum bei einer Stromstärke von 120–140 Milliampère 3–4 Stunden lang. 150 ccm etwa 5—6 Stunden lang elektrolysiert werden müssen, um später bei der Injektion eine bedeutende Temperaturerhöhung bei Tieren bewirken zu können. Ueber die chemischen Eigenschaften des in solcher Weise hergestellten Serum lässt sich bis jetzt nur sehr wenig sagen. Am interessantesten sind die Beziehungen des oxydierten, sowie des reduzierten Serums zu Alkalien und Säuren; das erste, wie auch das zweite bewirken eine Temperaturerhöhung nur dann, wenn sie neutral oder schwach alkalisch reagieren: ein Ueberschuss an Alkali resp. an Säure vermindert erheblich die Serumwirkung. Sämmtliches Eiweiss des oxydierten, nicht neutralisierten Serums wird durch gesättigte NaCl-Lösung gefällt. Der filtrierte und im Exsikkator getrocknete Niederschlag ist in Wasser löslich und bewirkt bei Tieren, unter die Haut eingespritzt, eine Temperatursteigerung.

Etwas abweichend, der Elektrolyse gegenüber, verhält sich das Rinderserum. Infolge der stärkeren Alkaleszenz wird bei der Elektro-

lyse des Rinderserums am negativen Pol eine reichlichere Gerinnselbildung, als bei der Elektrolyse des Hundeserums beobachtet, weshalb dieser Teil des Serums stark trübe wird und die Gerinnsel nicht selten den engeren Abschnitt der Röhre (neben dem Hahn) verstopfen, so dass der Strom geschwächt, ja sogar unterbrochen werden kann. Sei es infolge der in diesem Falle sich geltend machenden Widerstände für den Strom, oder infolge der Ausscheidung eines grossen Teils von Eiweiss in Form von Gerinnseln aus dem Serum, es erzeugt dieses Serum bei der Injektion eine geringere Temperaturerhöhung, als die Injektion von Hundeserum.

Die nächste Aufgabe des Verf. bestand in der Lösung der Frage: wird bei der Elektrolyse sämtliches Serumeiweiss oder bloss irgend ein Teil desselben, d. h. nur das Albumin, oder nur das Globulin in der beschriebenen Weise verändert? Um dies zu erfahren, wurde Ochsenserum vorher dialysiert und das dabei sich ausscheidende Globulin von dem in Lösung gebliebenen Albumin abfiltriert. Da bei der Dialyse der grösste Teil der Salze aus dem Serum entfernt wurde, so war die Elektrolyse des Albumins, obwohl letzteres noch schwach alkalisch reagierte, infolge des zu grossen Widerstandes für den elektrischen Strom sehr erschwert. Zur Beseitigung dieses letzten Umstandes versetzte Verf. das Albumin soweit mit konzentrierter NaCl-Lösung, bis der Gehalt des Gemisches an Kochsalz ungefähr $\frac{1}{2}$ pCt. ausmachte. Jetzt ging die Elektrolyse gut von Statten ohne dass sich am negativen Pole Gerinnsel bildeten; es entwickelte sich hier zu Anfang nur eine gleichmässige Trübung, worauf das oxydierte Albumin ebenso klar wie das reduzierte, nur etwas dunkler als letzteres wurde. Wird derartiges Albumin, welches vorher mit Säure resp. Alkali bis zur schwach alkalischen Reaktion neutralisiert ist, in Mengen von 1–2 ccm Kaninchen injiziert, so beobachtet man eine ebenso bedeutende Temperatursteigerung, wie nach Einspritzung eines normalen, durch Elektrolyse veränderten Serums.

Die Entfernung fast einer Hälfte der Gesammteiweissmenge aus dem Serum hatte somit keinen Einfluss auf die Temperatursteigerung ausgeübt.

Was nun das Globulin anbetrifft, so verhält sich letzteres der Elektrolyse gegenüber, wie es scheint, etwas anders. Zu dieser Versuchsreihe bereitete Verf. Globulinlösungen von verschiedener Kontraktion entweder einfach mit Kochsalz (die Menge des letzteren betrug 0,7–1 pCt.) oder ausserdem noch mit Zusatz von Lauge, wodurch die Löslichkeit des Globulins noch mehr zunimmt; die Lösung wurde dann ebenso lange und bei derselben Stromstärke, wie die Albuminlösung elektrolysiert. Die Einspritzung von 1–2 ccm des oxydierten resp. des reduzierten Globulins bewirkt bei Kaninchen keine Temperatursteigerung; grössere Quantitäten bewirken Temperaturerhöhung, letztere kann aber von den Resten des Albumins, welches vom Globulin nur mit grossen Schwierigkeiten durch Filtration zu entfernen war, herrühren.

Es konnte somit auf Grund der beschriebenen Versuche festgestellt werden, dass das Serum unter dem Einflusse der Elektrolyse besondere Eigenschaften, die eine Temperaturerhöhung bei Kaninchen bedingen, erhalten hat, und dass diese Wirkung hauptsächlich von den Veränderungen des **Albumins** und **nicht des Globulins** abhängt. Es blieb nun noch zu prüfen, ob die Einspritzung eines solchen Serums oder Albumins irgend einen Einfluss auf den Verlauf verschiedener Infektionskrankheiten bei Tieren zu entfalten im Stande ist. Es wurden zu diesem Zwecke mehrere Kaninchen mit Diphtherie, Milzbrand und Hydrophobia infiziert; gleich nach der Ansteckung begann man mit Einspritzung von stark die Temperatur erhöhendem oxydierten resp. reduzierten Serum, wobei sämtliche Tiere je 1–2 ccm ein- oder zweimal am Tage bekamen. Es zeigte sich, dass normales oxydiertes, resp. reduziertes Serum keine heilsame Wirkung besitzt. Trotz der negativen Resultate hatten diese Versuche eine grosse Bedeutung, denn sie zeigten, dass unter dem **Einflusse der Elektrolyse Eiweissstoffe zweifellos in dem beschriebenen Sinne** sich verändern und wenn dem so ist, so lag der Gedanke nahe, ob es nicht möglich ist, im Serum auf elektrolytischem Wege heilsame Eigenschaften gegen einige Krankheiten hervorzurufen, wenn dieses Serum die Toxine dieser Krankheiten enthält.

Die ersten diesbezüglichen Versuche betrafen die Diphtherie; es wurde dazu eine Reihe von Kulturen, sowohl auf normalem Serum, als auch auf seinen Bestandteilen – auf Albumin und Globulin — angefertigt.

Verf. konnte zur Elektrolyse aus verschiedenen Gründen rein bakteriologischer Natur, auf die einzugehen hier zu weit führen würde, nur diejenigen Kulturen, die sich im normalen Serum und im Albumin entwickeln, benutzen. Um eine doppelte Filtration zu vermeiden, elektrolysierte derselbe direkt die Serum- und Albuminkulturen, in der Hoffnung, dass der elektrische Strom die Bazillen abtöten wird; diese letzte Voraussetzung erfüllte sich aber nicht: in den nach der Elektrolyse vom Serum überimpften Bouillonkulturen wurde stets ein Wachstum beobachtet. **Schon nach dem ersten Versuche war es klar, dass der Gedanke, die Toxine auf dem Wege der Elektrolyse in Antitoxine zu verwandeln, verwirklicht werden kann;** denn nach Injektion eines Kaninchens mit 0,5 ccm einer einmonatlichen Diphtheriealbuminkultur erfolgt der Tod am Ende des dritten Tages, während die Einspritzung derselben vorher aber im Laufe von 6 Stunden bei 80–100 Milliampère elektrolysierten und nicht filtrierten Kultur, die also lebendige Bazillen enthält, Kaninchen nicht tötet, obwohl sich an der Injektionsstelle eine unbedeutende Hautnekrose bildet. Verf. begann später hauptsächlich die Diphtheriealbuminkulturen in derselben Weise wie normales Albumin zu elektrolysieren, gleich nach der Elektrolyse wurde dann das saure und das alkalische Antitoxin vermittelst Alkali resp. Säure bis zur schwach alkalischen Reaktion neutralisiert, filtriert und nun zur **Heilung von Kaninchen, die mit Bouillonkulturen infiziert waren, verwendet.** Nach einer ganzen Reihe von Versuchen, die zweifellos **die nützliche Wirkung des eingespritzten elektrolytischen Serums und Albumins bestätigten,** gelang es festzustellen, dass es unzweifelhaft möglich ist, in

der beschriebenen Weise ein Antitoxin zu bereiten, welches eingespritzt die Diphtherie bei Kaninchen heilt.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass die noch relativ schwache Heilwirkung des Serums möglicherweise von dem Umstande abhängt, dass die aus Serum und Albumin erhaltenen Toxine nicht besonders virulent waren und jedenfalls schwächer virulent, als diejenigen, die von derselben Kultur in gewöhnlicher Bouillon sich entwickeln und die den Tod bei Tieren ebenso rasch, wie es für die Kultur oben angegeben, bewirken, entschloss sich Verf., dieselbe Methode der Antitoxinbereitung auch am Gifte aus gewöhnlicher Bouillon zu versuchen. Die ersten Versuche lehrten sofort, dass die Elektrolyse in Bouillon dieselben Veränderungen des Diphterietoxins erzeugt, wie im Serum, welcher Umstand schon deshalb von grosser Bedeutung ist, weil die Herstellung von Bouillonkulturen leichter und wohlfeiler ist. Die weiteren Versuche in dieser Richtung begegneten manchen Schwierigkeiten, hauptsächlich bezüglich der Aufklärung derjenigen Bedingungen und Regeln, deren Einhaltung für das Zustandekommen eines am meisten wirksamen Antitoxins nötig ist. Die Hauptschwierigkeit bezieht sich auf die Feststellung der Dauer der Elektrolyse, welches Moment von grosser Bedeutung ist, denn die Versuche zeigten, dass eine kurzdauernde, sowie eine übermässig langdauernde Electrolyse gleich schädlich für die Heilkraft des auf diesem Wege bereiteten Antitoxins ist. Nach wiederholten und mit verschiedenen Modifikationen angestellten Versuchen blieb Verf. bei folgenden Merkmalen stehen: bei der Elektrolyse des Diphtherietoxins in Bouillon macht sich in letzterer ein Farbenwechsel bemerkbar, wobei zu Anfang die Flüssigkeit am negativen Pole dunkler und am positiven heller wird, später tritt eine Veränderung im umgekehrten Sinne ein; das Moment der maximalen Helligkeit des reduzierten (alkalischen) Antitoxins scheint das günstigste zu sein, d. h. zu dieser Zeit wird ein sehr gut wirkendes Antitoxin erhalten. Ausserdem geht aus diesen Versuchen hervor, dass es zweckmässiger ist, sich schwacher Ströme im Laufe einer längeren Zeit, als umgekehrt zu bedienen und dass das gebildete Antitoxin um so kräftiger sich erweist, je virulenter das zur Elektrolyse angewandte Toxin gewesen war.

Das Antitoxin an sich ist für Tiere vollständig unschädlich und behält seine heilsamen Eigenschaften sehr lange, falls es durch andere zerstörend auf das Antitoxin einwirkende Bakterien nicht verunreinigt ist. Am besten hält sich das Antitoxin in zugeschmolzenen Reagensgläsern im Dunkeln.

Es fragt sich nun, ob man auf Grund der beschriebenen Resultate hoffen darf, die in angegebener Weise bereiteten Antitoxine auch beim Menschen mit Erfolg anwenden zu können. Ohne sich auf irgend welche optimistischen diesbezüglichen Vermutungen einlassen zu wollen, fühlt sich Verf. schon jetzt berechtigt zu behaupten, dass es nach der von ihm vorgeschlagenen Methode augenscheinlich möglich ist, bedeutend kräftiger wirkende Antitoxine, als die nach der Methode der Immunisierung hergestellten zu bereiten; denn die durch Elektrolyse gewonnenen Antitoxine sind schon jetzt fähig, Kaninchen, die nicht nur mit minimal tödlichen Dosen, sondern auch mit grösseren Dosen des Diphtheriegiftes krank gemacht sind, zu heilen. „Da ausserdem das in Rede stehende Verfahren das Eingreifen eines so komplizierten Faktors, wie der tierische Organismus, ausschliesst und folglich als ein rein chemisches Verfahren vervollkommnungsfähig ist, so darf man kaum zweifeln, dass man auf diesem Wege leichter und früher zu einem spezifischen Mittel gegen Diphtherie bei Menschen wird gelangen können, als es nach der Methode von Behring und seinen Nachfolgern der Fall wäre.“ *St.*

Über die elektrolytische Abschwächung virulenter Bakterienkulturen und deren Benutzung zu Heilzwecken. G. Klemperer. (Berliner Klin. Wochenschrift 1894. 32. 742.)

Verf. macht zu den Mitteilungen Smirnow's (siehe vorstehendes Referat) die Bemerkung, dass er die Elektrolyse von Bakterienkulturen in grösserem Umfange vor 3 Jahren in Gemeinschaft mit Dr. Krüger studiert habe. Es wurde damals festgestellt, dass virulente Pneumokokken, Mäusesepticämie, Milzbrand, Tetanus und Tuberkelbazillen durch die Elektrolyse so weit abgeschwächt werden, dass sie an Tieren nicht mehr die charakteristischen Krankheitszeichen hervorbringen, und dass die elektrolytisch vorbehandelten Kulturen von Pneumokokken und Cholerabazillen zur Immunisierung gegen tödliche Mengen derselben Baktorieen geeignet waren.

Die Beobachtungen haben ferner gezeigt, dass nach der Präventivbehandlung mit den elektrolytischen Kulturen stets eine nennenswerthe Zeit vergehen musste, ehe die Immunität genügend sicher war. Daraus folgt, dass mit den elektrolytischen Kulturen die immunisierende Substanz zugeführt wird, aus welcher der Organismus das Antitoxin selbst bereiten muss. „Antitoxische“ Wirkung kann nur solchen Substanzen zugesprochen werden, welche ohne Reaktion seitens des Organismus in wenig Stunden Immunität herbeiführen. Dies ist nach den Untersuchungen des Verfassers und Dr. Krüger's bei elektrolytischen Kulturen nicht der Fall und auch Smirnow teilt keine Beobachtung mit, welche dies wahrscheinlich machte. Verfasser möchte deshalb vorziehen, elektrolytische Kulturen als „immunisierende Substanz“ zu bezeichnen, da der Name „Antitoxin“ nach allgemeiner Übereinkunft für solche Substanzen reserviert ist, welche den Organismus zur sofortigen Giftzerstörung befähigen. *St.*

Studien über die kathodische Polarisation. Jan Roszkowski. (Ztschr. f. phys. Chemie. 1894. XV. 2. 267.)

Die Ergebnisse der ausgedehnten Untersuchungen des Verfassers über die kathodische **Polarisation** führten zu folgenden Resultaten:

I. Verlauf und Grösse der galvanischen Polarisation bei festen Kathoden.

1) Die Wasserstoffpolarisation ist nur in den ersten 2—3 Minuten nach der Schliessung

des polarisierenden Stromes abhängig von der Dauer desselben. Eine Ausnahme bieten die polierten Platin-Kathoden, die einen konstanten Wert erst nach 10—15 Minuten erreichen.

2) Einen wesentlichen Einfluss auf die Grösse der H-Polarisation übt die Stromintensität des primären Stromes, bezw. der innere und äussere Widerstand der elektrolysierenden Kette. Dabei nimmt mit zunehmendem äusseren Widerstande die kathodische Polarisation bis zu einer gewissen Grenze, die für polierte Platinplatten-Kathoden (2 qcm) 0,180 Volt beträgt, ab. Und in dem Masse, wie der innere Widerstand der primären Kette wächst, fällt die H-Polarisation.

3) Die Abhängigkeit der kathodischen Polarisation von der Grösse der Hg-Kathoden resp. der Stromdichtigkeit wurde nur bei verhältnismässig niederer elektromotorischer Kraft des primären Stromes beobachtet. Bei 3,3 Volt höherer elektromotorischer Kraft der elektrolysierenden Kette sind die Werte der $P_{(H)}$ für grosse und kleine Hg-Kathode fast identisch.

Ergebnisse der Versuche mit Platinplatten-Kathoden.

1) Die Platinplatten-Kathoden zeigen, je nach ihrer Oberflächenbeschaffenheit, verschiedene Werte der kathodischen Polarisation. Die niedrigsten Werte haben die platinierten, dann folgen die mit Platingrau bedeckten und endlich die polierten resp. polierten und nachher zerritzten Platinplatten-Kathoden, die die höchsten Potentialunterschiede an der Kathode zeigen.

2) Bei keiner von den vier untersuchten Platinkathoden-Modifikationen vermochte der Verfasser ein Maximum der Polarisation zu beobachten, obzwar der von früheren Forschern angegebene, dem Maximum der H-Polarisation entsprechende Wert der elektromotorischen Kraft des elektrolysierenden Stromes überschritten wurde.

3) Der Verlauf der Wasserstoffpolarisation gestaltet sich am regelmässigsten bei den platinierten Platinplattenkathoden, wo die H-Polarisation proportional der elektromotorischen Kraft des primären Stromes ist und zwischen der Zunahme der $P_{(H)}$ und der elektomotorischen Kraft des primären Stromes ein enger Zusammenhang besteht, wonach, wenn Δ die Differenz der nacheinander wirkenden elektromotorischen Kräfte des primären Stromes und d die Differenz der korrespondierenden Werte der H-Polarisation bezeichnet, $d = {}^1/_2 \Delta$ ist. Ein analoges Verhältnis besteht auch bei Platinplattenkathoden, die mit Platingrau überzogen sind, in letzterem Falle ist $d = {}^1/_2\Delta$, genau $d = \frac{\Delta}{1,88}$. Bei polierten glatten resp. polierten und nachträglich geritzten Platinplattenkathoden konnte Verfasser bis zu gewisser Höhe der elektromotorischen Kraft des primären Stromes keine Gesetzmässigkeit in dem Verlaufe der $P_{(H)}$ entdecken. Erst bei hohen elektromotorischen Kräften des primären Stromes scheint auch für diese Art Kathoden die Beziehung $d = \frac{\Delta}{1,92}$ giltig zu sein.

4) Die Grösse der kathodischen Polarisation, sowohl bei gegebener, als auch bei steigender elektromotorischer Kraft des primären Stromes ist ceter. parib. von der Okklusionsfähigkeit des Wasserstoffes von den verschiedenen Platinoberflächen resp. von der Konzentration des Kations (hier H) abhängig.

Ergebnisse der Versuche mit Silberplatten-Kathoden.

Die Schlüsse, die man aus den Versuchen mit Silberplattenkathoden ziehen kann, laufen, wenn man die ungleiche Okklusionsfähigkeit und den positiveren Charakter des Silbers im Vergleich mit Platin und die dadurch verursachten und vorausgesehenen, grösseren Werte der H-Polarisation bei Silberkathoden nicht berücksichtigen will, im Grunde auf dasselbe hinaus, was schon bei den Platinkathodenplatten gefunden wurde.

1) Die Wasserstoffpolarisation steigt mit der steigenden elektromotorischen Kraft der polarisierenden Säule; dabei ist die Differenz zwischen den beiden nacheinander folgenden Potentialunterschieden (d) etwas grösser, als die Hälfte der Differenz (Δ) zwischen denjenigen elektromotorischen Kräften, die die H-Polarisation verursachten. (Für glatte, polierte Ag-Kathoden ist $d = \frac{\Delta}{2,73}$, für versilberte $d = \frac{\Delta}{1,95}$ [genau].)

2) Einen Maximalwert der Potentialspannung an der Kathode konnte Verfasser auch bei einer Stärke der polarisierenden elektromotorischen Kraft = 4,800 Volt nicht erreichen.

Die Oberflächenbeschaffenheit der Kathode ist in erster Linie sehr eng mit der Okklusionsfähigkeit resp. der Konzentration der H-Jonen der Wasserstoffe an der Kathode verknüpft, folglich ist sie ceter. parib für die Grösse der H-Polarisation massgebend.

3) Der Verlauf der H-Polarisation weist, entsprechend der verhältnismässig geringeren Okklusionsfähigkeit des Silbers, keine so grossen Unterschiede bei versilberten und polierten Silberkathoden auf, wie es der Fall war bei Platinkathoden.

Der Wert der einzelnen Potentialunterschiede an der Kathode ist aber, wie nach der Stellung des Silbers in der Spannungsreihe mit H_2SO_4 vorauszusehen war, grösser, als unter sonst gleichen Umständen bei Platinplatten-Kathoden.

4) Charakteristisch für die Versuchsreihe mit Silberplatten-Kathoden war die Beobachtung, woanch die positive Ladung der Potentialunterschiede an der Kathode früher als das Auftreten der ersten Wasserstoffblasen konstatiert wurde.

5) Die Grösse der Wasserstoffpolarisation ist im Moment, wo man die Ausscheidung der ersten Gasbläschen beobachtet hat, bei allen drei Kathoden-Modifikationen gleich, obwohl die elektromotorischen Kräfte, die diese Polarisation hervorgerufen haben, bei verschiedenen Oberflächen verschieden waren.

II. Verlauf und Grösse der galvanischen Polarisation bei flüssigen Kathoden.

(Quecksilber und Quecksilberamalgam-Kathoden; festes und flüssiges Wood'sches Metall.)

Auch hier bei den Versuchen mit flüssigen Kathoden gelang es nicht, einen unveränderlich mit steigender elektromotorischer Kraft des primären Stromes bleibenden Potentialunterschied an der Kathode, das sogen. „Wasserstoff-Polarisationsmaximum", zu konstatieren, ungeachtet dessen, dass Verf. die früheren Angaben entsprechende Höhe der polarisierenden Kraft, 2,2 bis 2,5 Volt, bei welcher die Maximalpolarisation an der Quecksilberkathode eintreten sollte, in allen Fällen (auch bei Amalgamen) überschritten hat.

III. Zusammenstellung der Hauptergebnisse der Untersuchungen mit flüssigen resp. festen Kathoden.

1. Die Wasserstoffpolarisation ist nahezu eine lineare Funktion der polarisierenden Kräfte: sie steigt regelmässig mit steigender elektromotorischer Kraft des primären Stromes.

2. Ein „Polarisationsmaximum," ein konstant bleibender Wert der Wasserstoffpolarisation wurde in keinem Falle, auch bei verhältnismässig hohen polarisierenden Kräften, beobachtet.

3. Der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf die Grösse und Verlauf der Wasserstoffpolarisation kommt nur unter gewissen Umständen bei festen Kathoden zur Geltung.

4. Flüssige Elektroden haben bei höheren Werten unabhängig von ihrer Natur nahe dieselbe Polarisation. *ma.*

Die Herstellung von galvanischen Elementen zur Abgabe schwacher Ströme von kurzer Dauer. (Elektrotechn. Anz. 1894. 88. 1583.)

Thatsächlich giebt es keinen Zweig auf dem Gebiete der Elektrizität, auf welchem mehr Unkenntnis und Hang zur Täuschung — bewusst und unbewusst — auftritt als auf dem Gebiete der Lehre von den Elementen. Es dürfte sich daher empfehlen, die Grundlagen zur Herstellung brauchbarer Elemente näher zu betrachten.

Da sich bis jetzt in der Praxis nur Elemente mit einer Lösung und zwar mit Zink- und Kohleelektroden (abgesehen von Kupferoxyd-Alkali-Zink-Element) bewährt und eingeführt haben, so ist es ratsam, auch nur dieses Element in den Kreis der Betrachtung zuziehen.

Zink und Kohle sind deshalb hauptsächlich als Elektroden gewählt worden, weil dieselben wenig kosten und eine hohe elektromotorische Kraft ergeben.

Bekanntlich lassen sich die Metalle in eine Spannungsreihe ordnen, in der die oben stehenden Metalle elektropositiv, die tiefer stehenden elektronegativ sind.

Die Reihenfolge der Metalle ist aber je nach der Zusammensetzung der Lösung, in welche dieselben eingetaucht werden, eine verschiedene und hängt ferner von der Zeitdauer des Eintauchens, von der Reinheit der Metalle und der Lösung ab.

Solche Spannungsreihen sind von Poggendorf, Faraday und Anderen aufgestellt worden.

Tabelle der Spannungsreihen von zwei Metallen in einer Lösung.

Verdünnte Salpetersäure (1 Vol. Säure und 7 Vol. Wasser)	Verdünnte Schwefelsäure	Salmiaklösung	Kochsalzlösung	Kalilauge
+ Zink	Zink	Zink	Zink	Zink
Blei	Eisen	Blei	Blei	Zinn
Zinn	Zinn	Zinn	Zinn	Antimon
Eisen	Blei	Eisen	Eisen	Blei
Nickel	Aluminium	Wismuth	Antimon	Wismuth
Wismuth	Nickel	Antimon	Wismuth	Eisen
Antimon	Antimon	Silber	Kupfer	Kupfer
Kupfer	Wismuth	Quecksilber	Silber	Nickel
— Silber	Kupfer	Kohle	Platin	Silber
	Silber	Platin		
	Platin	Graphit		
		Braunstein		

Die elektromotorische Kraft der Metalle dieser Spannungsreihen ist um so grösser, je weiter dieselben von einander entfernt stehen. Bemerkt sei noch, dass die in den Spannungsreihen nicht angeführten Superoxyde wie Silbersuperoxyd, Bleisuperoxyd eine höhere elektromotorische Erregung hervorrufen, als wie die zwischen Zink und Mangansuperoxyd ist.

Ostwald war es, welcher es der Vergessenheit entriss, dass schon am Anfang dieses Jahrhunderts Johann Wilhelm Ritter nachgewiesen hat, dass die Spannungsreihe der Metalle mit der Reihe ihrer chemischen Verwandtschaft für Sauerstoff zusammenfällt.

Thatsächlich stellt ein galvanisches Element nichts weiter als eine Zersetzungszelle vor, in welcher der Strom nicht eingeleitet, sondern durch die Berührung der verschiedenartigen Elektroden mit der elektrolytischen Flüssigkeit selbst erzeugt wird.

Nach den Gesetzen der Elektrolyse scheiden sich an der Anode (dem Zink) Chlor und Sauerstoff, an der Kathode (der Kohle) Wasserstoff und die Metalle ab.

Es entstehen, je nach der Art des Elektrolyten, durch diese Abscheidung die verschiedenartigsten Reaktionen. So verbindet sich z. B. der Sauerstoff und das Chlor sehr leicht mit den die Anode bildenden Metallen zu Oxyden bezw. Chloriden, und der Wasserstoff reduziert die Metalloxyde bezw. Chloride zu Metallen, d. h. verbindet sich mit dem Sauerstoff der Metalloxyde zu Wasser und mit dem Chlor der Chloride zu Chlorwasserstoff; letzteres entzieht aber dem Wasser der Lösung Sauerstoff und bildet Chlorwasserstoffsäure, unterchlorige Säure u. s. w.

Eine ungleich grössere Anzahl von Verbindungen wird aber erst entstehen, wenn die angewendeten Materialien nicht chemisch rein sind, was bei den meisten Elementen der Fall ist, insbesondere ist das Zink fast stets mit Blei (bis 3 pCt.), Eisen, Kupfer, Kadmium, Arsen etc. verunreinigt.

Durch diese Verunreinigungen entstehen auf den Elektroden Lokalströme, welche teils eine gegenelektromotorische Kraft entwickeln, teils einen grösseren Zinkverbrauch verursachen.

Ausser dieser Lokalaktion treten aber in dem Element noch weitere gegenelektromo-

torische Kräfte — die Polarisation — auf und diese entstehen durch die neu gebildeten Stoffe, welche gleichzeitig den inneren Widerstand des Elements erhöhen und die Stromabgabe vermindern können. Am stärksten hierunter wirkt der Wasserstoff und es muss daher für ein gutes Depolarisationsmittel an der Kathode (Metalloxyde oder sauerstoffreiche Flüssigkeiten, wie Salpetersäure) Sorge getragen werden.

Als Depolarisationsmittel und für die Lösungen sind nun die verschiedensten Stoffe angegeben, z. B. von Partz für die Lösung: 15 T. Chlorzink, 15 T. doppelt chromsaures Ammoniak und 100 T. Wasser. Die elektromotorische Kraft E des Elementes beträgt offen 1,45 Volt.

Die Chromsäure bildet das Depolarisationsmittel. Es ist zu befürchten, dass die Chromsäure in der Ruhe das Zink zersetzt, auch ist der innere Widerstand gross.

Ferner als Lösung, kohlensaures Natron und als Depolarisationsmittel Bleisuperoxyd

$E = 1{,}48$ Volt.

Der innere Widerstand ist gross.

Scrivanoff umgab die Kohle mit einer Paste aus Chlorzink, Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid bei Gegenwart von Salmiaklösung

$E = 1{,}6$ Volt.

Die elektromotorische Erregung eines Elementes, bei welchem die Kohle mit Bleisuperoxyd umgeben war und die Anode aus amalgamiertem Zink, die Flüssigkeit aus verdünnter Schwefelsäure bestand, betrug 2,4 Volt. Das Element besitzt den Uebelstand, dass sich auch in der Ruhe die Schwefelsäure mit dem Blei zu Bleisulfat verbindet und das Element dann unwirksam wird. Wie so häufig, stehen sich auch hier Gegensätze gegenüber. Flüssigkeiten mit hohem Sauerstoffgehalt (Salpetersäure, Schwefelsäure, Chromsäure) liefern auch eine hohe elektromotorische Kraft und einen entsprechenden Zinkverbrauch, der innere Widerstand ist gering, aber das Zink wird auch in der Ruhe aufgelöst.

Bei Lösungen von Salzen, z. B. von Salmiak (Chlorammonium), Kochsalz (Chlornatrium), Chlorzink, Zinksulfat, welche das Zink in der Ruhe nicht angreifen, ist die elektromotorische Kraft geringer und der innere Widerstand höher.

Da man von zwei Uebeln gern das Kleinste wählt und der Zinkverbrauch wegen des hohen Preises des Zinkes massgebend ist, so wählt man als elektrolytische Flüssigkeit die genannten Salzlösungen.

Als ein gutes konstantes Element kann das Scrivanoff'sche bezeichnet werden. In neueren Elementen werden die Quecksilbersalze fortgelassen, und nur die Kohle mit einer Paste aus gepulvertem Graphit, Braunstein und Chlorzink umgeben.

Aus dem bisher Gesagten geht hervor, welche Bedingungen zur Herstellung für ein gutes konstantes Zink-Kohle-Element zu erfüllen sind, nämlich:

1. Chemische Reinheit und hohe Leitungsfähigkeit sämtlicher Materialien.
2. Anwendung eines guten Depolarisationsmittels (Braunstein).
3. Grosse Oberfläche des Depolarisationsmittels bei grosser Leistungsfähigkeit (Graphitkörper und feines Braunsteinpulver).
4. Hohe Leitungsfähigkeit der Lösung. Dieselbe darf in der Ruhe das Zink nicht angreifen (Salmiaklösung).
5. Reinhaltung der Elektrodenoberflächen (Chlorzink).
6. Verhütung der Verdunstung des Lösungswassers (Oelschicht, Deckel).

Die chemischen Verbindungen, Chlorammonium, Chlorzink, destilliertes Wasser u. s. w. sind chemisch rein im Handel zu erhalten.

Als reine Kohle sind die für die Bogenlampen verwendeten Kohlenstifte zu betrachten. Da dieselben aber häufig des besseren Brennens wegen mit Salzen getränkt sind, sollten dieselben ungetränkt von den Kohlenstiftfabriken bezogen werden, oder man reinigt dieselben durch Elektrolyse, indem man sie einige Zeit als Anoden in Kochsalzlösung benutzt; es werden hierdurch die verunreinigenden Metalle als Chloride ausgeschieden. Auch kann man gewöhnliche Kohle durch mehrstündiges Erhitzen auf über 2000 °C. unter Luftabschluss in sehr gut leitenden Graphit umwandeln.

Die Zuleitung zum Zink und das Zink selbst sollen aus einem Stücke bestehen, denn durch das Anlöten von Kupferdrähten entstehen zwischen Kupfer und Zink Ströme, durch welche die Löt- oder Nietstelle zerstört wird.

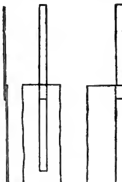


Fig. 1.

Diese Forderung ist leicht zu erfüllen, da man nur die eine Seite des aufgeschnittenen Cylinders einzuschneiden und umzubiegen braucht. Auch in der Mitte des Cylinders (Fig. 1) kann ein solcher Streifen ausgeschnitten werden. Zum besseren Schutz wird sowohl der Streifen wie die eine von der Kohle abgewendete Seite des Zinkcylinders von Oel und Schmutz mit Hilfe von etwas Benzin gereinigt, das Metall angewärmt und wiederholt mit Asphalt bestrichen. Der Glasgefässrand und der obere Teil der Kohle werden paraffiniert. —p.—

Das Weston'sche Normal-Kadmium-Element. Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt W. Jaeger und R. Wachsmuth. (Elektrot. Ztschr. 1894. 15. 507.)

Infolge der Grösse des Temperaturkoeffizienten sind mit dem Gebrauch des Clark-Elementes mancherlei Missstände verbunden; die durch diesen Koeffizienten bewirkte Veränderung beträgt für 1° C. etwa 0,001 Volt. Da das Weston'sche Normal-Kadmium-Element (D. R.-P. 75 194)*) von der Aenderung der Tem-

*) s. diese Zeitschrift 1894. 9. 181.

peratur fast unabhängig sein soll, so stellten die Verf. eingehendere Untersuchungen über dasselbe an.

Das Element selbet ist nach dem Typus des Clark-Elementes zusammengesetzt, nur ist in demselben das Zink sowohl als Elektrode, als auch in dem Elektrolyten durch Kadmium ersetzt, so dass sich für das Element folgendes Schema ergiebt:



$$- \mid Cd - CdSO_4 - Hg_2SO_4 - Hg \mid +$$

Bei der Herstellung des Elementes wurden noch einige kleine Abänderungen angebracht; so wurde das Kadmium in Form von Kadmium amalgam (1 Tl. Kadmium, 6 Tle. Quecksilber) angewendet und dieses Amalgam mit einer Schicht von Kadmiumsulfatkrystallen bedeckt. Die „Paste" wurde durch Verreiben von Merkurosulfat mit Krystallen von Kadmiumsulfat, metallischem Quecksilber und konzentrierter Kadmiumsulfatlösung erhalten.

Es wurden 3 Typen des Elementes hergestellt. Bei Typus III liegt eine Schicht der Pasta über dem als positiven Pol dienenden Quecksilber, und der übrige Raum des Elementes ist mit einer konzentrierten Lösung von Kadmiumsulfat gefüllt, Typus II ist ganz mit Pasta angefüllt und bei Typus I (versandfähige Elemente) ist das Quecksilber am positiven Pole durch eine amalgamierte Platinspirale ersetzt.

Die Untersuchungen erstreckten sich zunächst auf die Abhängigkeit der E. M. K des Kadmium-Elementes von der Temperatur.

Die Vergleichung der Elemente wurde in der Weise vorgenommen, dass je 2 Elemente gegen einander geschaltet und die Differenzen ihrer elektromotorischen Kräfte mit einem bekannten Potentialgefälle verglichen wurden.

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten dienten sechs Elemente und es geschah die Bestimmung zwischen den Temperaturen von 0° und 26° C.

Es ergaben sich folgende Resultate:

Bezeichnet man mit E_t die E. M. K. eines Elementes bei t° und mit E_o ebendieselbe bei 0°, so ist:

$$E_t = E_o - 1{,}25 \times 10^{-5}\, t - 0{,}0065 \times 10^{-5} t^2$$

Es beträgt somit die Aenderung der E. M. K. in der Nähe von 20° pro 1° C. nur etwa 0,00004 Volt.

In beifolgender Tabelle ist der Einfluss der Temperatur auf das Weston-Element im Vergleich mit dem Clark-Elemente zusammengestellt, hierbei enthält Spalte 1 die Korrektionen, welche man bei einem Element von t_3 anbringen muss, um seine E. M. K. reduziert auf eine Temperatur von 0° zu erhalten.

t	1: $\frac{E_t - E_0}{E_0}$ für das Element von Clark	Weston	2: Temp.-Koeff. bei 1° ($^1/_{100}$ %) für das Element von Clark	Weston
0°	0	0	(— 70,9)	— 1,2
10°	— 0,00744	— 0,00018	— 77,9	— 2,5
20°	— 0,01558	— 0,00050	— 84,9	— 3,7
30°	— 0,02442	— 0,00090	— 91,9	— 5,0

Es ist also die Aenderung des Weston-Elementes bei 20° nur 1/23 der Aenderung des Clark-Elementes — ein Betrag, der so gering ist, dass er für die Technik vollkommen vernachlässigt werden kann, für genaue wissenschaftliche und Präzisionsmessungen nur für einen Grad berücksichtigt zu werden braucht.

Ein weiterer Gegenstand der Untersuchungen der Verf. war die Reduzierbarkeit des Elementes, sowie der Einfluss von Verunreinigungen auf dasselbe.

Die von verschiedenen chemischen Fabriken bezogenen Chemikalien und die aus denselben hergestellten Elemente wurden zu diesem Zwecke verglichen. Da anzunehmen war, dass der ständige Begleiter des Kadmiums, das Zink, eine Steigerung der E. M. K. hervorrufen würde, wurde diesem Umstande besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Es waren jedoch alle Chemikalien im Handel in genügend reinem Zustande zu erhalten. Die Elemente, bei welchen elektrolytisch erhaltenes Kadmium angewendet wurde, stimmten mit denen, welche käufliches Kadmium enthielten, innerhalb 0,0001 Volt überein. Wurden dem Kadmium zwei Prozent Zink zugesetzt, so trat ein Wachsen der E. M. K. um 0,0004 Volt ein. Das im Handel vorkommende Kadmium enthält jedoch stets nur Spuren Zink, so dass merkliche Differenzen hierdurch nicht auftreten können; ebenso wird die E. M. K durch Verunreinigung des Kadmiumsulfates mit Zinksulfat, Ferrosulfat, Magnesiumsulfat nur um wenige Tausendstel Prozente verändert. Einen starken Einfluss übt jedoch die Gegenwart auch nur geringer Spuren freier Säure im Kadmiumsulfat aus; es tritt hierdurch eine Steigerung der E. M. K. ein. Die Kadmiumsulfatlösung muss deshalb absolut neutral sein, was man dadurch erreichen kann, dass man dieselbe bei geringer Wärme mit Kadmiumhydroxyd behandelt, abfiltriert und im Filtrate das etwa gebildete basische Salz durch Digerieren mit Merkurosulfat reduziert. Bei Anwendung von auf diese Weise vorbereitetem Kadmiumsulfat stimmen die Elemente innerhalb 0,0001 Volt überein. Aehnliche Versuche über das Merkurosulfat sind noch im Gange.

Weitere Versuche betrafen die Konstanz des Elementes; innerhalb eines Zeitraumes von über vier Monaten sind die Elemente in den Grenzen von 0,0001 Volt vollkommen konstant geblieben; ein abschliessendes Urteil wird freilich erst nach Verlauf eines noch längeren Zeitraums möglich sein.

Eine vorläufige Bestimmung der E. M. K. durch Vergleich mit Normal-Clark-Elementen ergab eine solche von ca 1,025 leg. Volt bei 20° C.

Was die Versendbarkeit der Elemente anbetrifft, so kommt hier zunächst der eingangs erwähnte Typus I in Betracht. Zwei derartige Elemente wurden mit der Post nach Frankfurt a. M. gesandt und hierbei sowohl vor, als nach der Reise genau gemessen. Es zeigte sich, dass durch den Transport eine Veränderung mit den Elementen nicht eingetreten war. *B.*

Herbert Lloyd's elektrische Chlorid-Akkumulatoren. (Berg- und Hüttenm. Ztg. 1894. 46. 405. nach Journ. Franklin Instit.)

Das Verfahren der Herstellung dieser Elemente ist der Ausgangstypus einer Anzahl neuerdings erteilter und noch jetzt zur Anmeldung gelangender Patente.

Der Name „Chlorid-Elemente" leitet sich von dem Material ab, aus welchem die Platten hergestellt werden. Diese Platten werden aus

den geschmolzenen Chloriden von Blei und Zink gegossen und mit einem Rahmen von Antimonblei umschlossen. Da diese so erhaltenen Tafeln nicht leitend für die Elektrizität sind, so liefern sie kein in irgend einer Weise für die Aufnahme oder Erregung von Elektrizität wirksames Material, und es ist deshalb nötig, ihre Zusammensetzung vollständig zu verändern. Dies wird dadurch bewirkt, dass man die Platten in eine Lösung von Zinkchlorid in Verbindung mit einem Streifen metallischen Zinks taucht. Es entsteht dadurch eine Primärbatterie, in welcher das Zink die positive, die Tafeln hingegen die negative Elektrode darstellen. Es findet in dieser Primärbatterie eine Umsetzung in der Weise statt, dass das Zinkchlorid in Lösung geht und ebenso das Chlor des Bleichlorides aus den Tafeln durch das Zink, mit welchem es Zinkchlorid bildet, entnommen wird. Es bleibt dann in den Tafeln eine Masse krystallisierten metallischen Bleies zurück, welches direkt zur Verwendung in der Sammelzelle tauglich ist.

Um das zu diesen Platten nötige Bleichlorid herzustellen, lässt man geschmolzenes Blei in einem Rohr auslaufen und zerstäubt dasselbe mittelst eines Dampfstrahles, so dass man Granalien erhält. Diese werden in grossen Bottichen in verdünnter Salpetersäure gelöst und durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure das Bleichlorid als ein feines, weisses Pulver niedergeschlagen, wobei durch das Freiwerden der Salpetersäure diese zurückgewonnen wird. Der entstandene Niederschlag von Chlorblei wird mit der angemessenen Menge von Zinkchlorid gemischt und zusammengeschmolzen; die geschmolzene Masse wird in vierseitige Tafeln ausgegossen, deren Seitenkanten mit einer falzartigen Rinne versehen werden, in welche der umzugiessende Rahmen sich einpasst. Um eine möglichste Dichtigkeit dieses Rahmens zu erzielen und einen guten Kontakt zwischen dem Kuchen und dem Rahmen zu erhalten, geschieht das Giessen dieses Rahmens unter Druck. Die Anwendung von Zinkchlorid bei Herstellung der Platten ist deshalb nötig, weil Platten aus Bleichlorid allein sich nicht herstellen lassen, da dieses beim Abkühlen zerfällt und weil es mittelst des Zinkchlorides möglich wird, die Platte in jedem Grade von Porosität herzustellen, und so das Optimum der Porosität zu erreichen.

Die nach vorstehendem Verfahren erhaltene Platte wird nun mit einem Zinkstreifen 12 - 24 Stunden lang in das Reduktionsgefäss eingesetzt, nach dem Herausnehmen aus demselben gewaschen und zum Zwecke der vollständigen Entfernung der letzten Spuren von Chlorid als Kathode in ein Bad mit verdünnter Schwefelsäure eingesetzt, dessen Anoden aus gewöhnlichem Blei bestehen. Durch den durchgehenden Strom werden die letzten Teile von Chlor entfernt.

Die Platten werden hierauf in Gefässe in Verbindung mit einfachen Bleikathoden eingesetzt und mehrere Wochen lang geladen, bis das krystallinische Schwammblei vollkommen in Bleisuperoxyd verwandelt ist. Zur Bildung eines Pfundes Bleisuperoxyd sind ungefähr 200 Ampèrestunden erforderlich. Die Platten erweisen sich als gänzlich peroxydiert, sobald dieselben etwas mehr als die theoretische Strommenge empfangen haben.

Nach dieser Zubereitung werden die positiven Platten mit der erforderlichen Anzahl negativer Platten (wie sie aus den Reduktionsgefässen kommen) aufgestellt und sodann die Enddrähte der Platten jedes Satzes verschmolzen, nachdem sie in geeigneter Weise isoliert wurden.

Ueber die Leistung dieser Akkumulatoren bemerkt die „Elektrotechnische Rundschau" noch, dass innerhalb einer Ladezeit von 10 Stunden die E. M. K. von 2,2 auf 2,4 Volts steigt und dass bei der Entladung dieselbe (nach stärkerem Abfall in den ersten Minuten) von 2,25 auf 1,92 Volts sinkt. Nach acht Stunden ist die E. M. K. auf 2 Volts gesunken. Der Wirkungsgrad in Ampèrestunden beträgt 96,7 % und in Wattstunden 84,9 %.

(s. a. unter „Patent-Besprechungen".)

Lokale Vorgänge in den Akkumulatoren. G. Darrieus. (Eléktricien 1894. 203. 321.)

Es ist unbestreitbar, dass die sogenannten lokalen Vorgänge eine sehr wichtige Rolle in den Akkumulatoren spielen. Man weiss, dass dieselben auf ein und derselben Elektrode auftreten können und von der Gleichartigkeit des Metalles oder von seiner Zusammensetzung abhängen, und die Kraft einer Zelle steht hauptsächlich im Zusammenhang mit der Zusammensetzung des zu ihr verwandten Materiales, nicht nur mit seiner elektrischen Energie. Nimmt man z. B. eine Zinkelektrode, so ist bekannt, dass das chemisch reine Zink das Wasser in der Kälte nicht zersetzt, oder nur sehr schwach, während hingegen das käufliche Zink des Handels von ganz schwach angesäuertem Wasser heftig angegriffen wird.

Dieser Unterschied rührt hauptsächlich von Verunreinigungen her, in erster Linie vom Blei, welches mit Zink ein durch Kurzschluss geschlossenes Volta'sches Plattenpaar bildet.

Es ist interessant, bei dieser Gelegenheit wieder daran zu erinnern, dass diese Erscheinung einem heutzutage vergessenen, von M. D. Monnier erfundenem Akkumulatorensystem zu Grunde lag; dasselbe wurde erhalten, indem man eine Legierung von Blei und Zink in bestimmten Mengenverhältnissen herstellte und durch Auflösen des Zinkes in einer Säure das Blei in schwammiger Form erhielt.

Die lokalen Vorgänge beschränken sich aber nicht nur auf das Zink und die Flüssigkeit; sie vermehren sich vielfach und finden ebensowohl zwischen zwei Flüssigkeiten, als in einer einzelnen Flüssigkeit statt.

So sollte in der Bunsenzelle die Salpetersäure zu Stickdioxyd reduziert werden, es entsteht aber Untersalpetersäure etc.

Studiert man diese lokalen Vorgänge in einem Akkumulator, so nimmt man am besten den Typus des in der Industrie am meisten gebräuchlichen. Bei diesen haftet die aktive Masse der Platten durch irgend einen Prozess, sei es nun Pastung oder Verbindung im Feuer, an einem aus einer Legierung von Blei und Antimon hergestelltem Träger.

Dieser Träger, meist in Form eines Rostes angeordnet, soll den Strom durch die ganze Masse des aktiven Materiales verteilen und soll an den elektrischen Vorgängen nicht teilnehmen.

Die Legierung, aus der er gebildet ist soll daher so wenig oxydabel als möglich sein

An der positiven Platte befindet sich Bleisuperoxyd auf einem Roste von antimonhaltigem Blei und es ist leicht vorauszusehen, dass diese Metalle ein Volta'sches Plattenpaar darstellen.

In der That findet man, wenn man in angesäuertes Wasser eine kleine Platte taucht, welche nur aus zusammengepresstem Peroxyd und einem Teil des Rostes besteht, eine elektromotorische Kraft von 1,40 Volt.

Man kann aus dieser Ziffer den merkwürdigen Schluss ziehen, dass präpariertes und nach irgend einer Methode auf einen neuen Rost gepastetes Bleisuperoxyd bei Gegenwart einer negativen Elektrode von Bleischwamm, nicht die normale elektromotorische Kraft eines Akkumulators ergeben kann.

Wenn man in der That eine derartige Zusammenstellung misst, findet man als Zahl für die elektromotorische Kraft die sehr variable Ziffer von 0,85 Volt.

Diese niedrige Zahl erklärt, warum einige Experimentatoren, welche in oben erwähnter Weise vorgegangen waren, zu dem Glauben verleitet wurden, dass die positive aktive Masse des Akkumulators nicht Bleisuperoxyd sei.

Man kann, wenn man die chemische Analyse, welche mit Sicherheit darthut, dass die aktive Masse Bleisuperoxyd ist, unberücksichtigt lässt, auch durch folgenden Versuch zu demselben Schlusse kommen:

Man beschickt eine kleine Platinkapsel nacheinander mit einer kleinen Menge von auf chemischem Wege erhaltenem Peroxyd, dann mit elektrolytischem Peroxyd, und, nachdem man die Kapsel mit demselben Negativ in angesäuertes Wasser getaucht hat, misst man die elektromotorischen Kräfte. Man findet in beiden Fällen dieselbe Ziffer von 2,05 Volt.

Die oben besprochene Verbindung zwischen dem Peroxyde und seinem Roste ist also Ursache eines störenden lokalen Vorganges, der eine Abschwächung der elektromotorischen Kraft bewirkt.

Um alle Zweifel in dieser Beziehung zu heben, genügt es, ehe man das Peroxyd auf den Rost bringt, diesen letzteren zu oxydieren, indem man ihn in eine kochende Lösung von Natriumhyposulfid taucht; die entsprechende oberflächliche Oxydation genügt, dass die positive mit diesem Roste hergestellte Platte bei Gegenwart der negativen 1,65 Volt ergiebt.

Die chemische Einwirkung ist beschränkt, wenn man aber das Gestell auf elektrischem Wege ins Peroxyd verwandelt und es vor der Pastung als Anode benützt, ergiebt die Platte mit derselben negativen Platte die normale elektromotorische Kraft von 1,95 Volt. Auch andere lokale Vorgänge sind der positiven aktiven Masse zuzuschreiben.

Man weiss, dass der hauptsächlichste Vorgang der Entladung die Reduktion des Peroxydes auf eine niedere Oxydationsstufe ist. Was auch das Endprodukt dieser Desoxydation sein mag, es wird stets eine Potential-Differenz zwischen dem nicht reduzierten Peroxyd und dem niederen Oxyd entstehen. Das wird durch die Messungen bestätigt, welche nacheinander vorgenommen wurden, indem man nacheinander Peroxyd und Mennige und Peroxyd und Bleiglätte in angesäuertes Wasser tauchte. Es ergeben sich 0,85 resp. 1,04 Volt.

In den Planté'schen Platten entsteht ebenfalls ein lokaler Vorgang zwischen dem Peroxyd und dem darunter liegenden weichen Blei und Planté benutzte ihn, um die Formation zu beschleunigen.

Auf der geladenen negativen Platte befindet sich Bleischwamm und ein als Leiter dienendes Gestell aus Antimonblei. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass zwischen weichem Blei und Bleischwamm eine Potentialdifferenz existiert*); eine ebensolche muss mit der den Rost bildenden Legierung existieren.

In der That findet man, wenn man die elektromotorische Kraft zwischen einem Gestelle aus Antimonblei und einem Kügelchen Bleischwamm misst, 0,52 Volt.

Dieses kurzgeschlossene Plattenpaar, in welchem die aktive Masse negativ ist, hat eine Beschleunigung der Oxydation des schon durch einfaches Eintauchen des reduzierten Bleies in Säure entstandenen Bleischwammes zur Folge.

Das Blei wirkt in diesem besonderen Molekularzustand sehr reduzierend und zersetzt das Wasser in der Kälte, und infolge des galvanischen und des chemischen Vorganges findet die Oxydation dieser aktiven Masse statt.

Ein analoger Vorgang zeigt sich in den Platten nach Planté. Dieselben beiden Ursachen sind es, denen das langsame aber regelmässige Freiwerden von Wasserstoffblasen an den negativen Platten eines in Ruhe befindlichen Akkumulators, die wohl jeder, der mit diesen Apparaten gearbeitet hat, beobachten konnte, zuzuschreiben ist. Eben diese Ursachen verursachen den mit der Zeit wachsenden Ladungsverlust selbst bei gut isolierten Apparaten bei offenem Strome.

Die elektromotorischen Kräfte der verschiedenen Volta'schen Plattenpaare, welche an Elektroden während der Thätigkeit eines Akkumulators auftreten können, sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Negative Platte	Positive Platte: Bleisuperoxyd	Bleiglätte	Legierung Blei-Antimon	Weiches Blei
	Volts	Volts	Volts	Volts
Bleiglätte	1,04			
Legierung Blei-Antimon	1,40	0,033		
Weiches Blei	1,46	0,085	0,065	
Bleischwamm	1,94	0,51	0,52	0,46

Diese sekundären Vorgänge sind also abhängig und stehen im engsten Zusammenhange mit der Konstitution der Elektroden. Es sind „parasitische" Vorgänge, welche oft die hauptsächlichsten Erscheinungen verdecken und experimentelle Untersuchungen schwierig machen.

F.

Die negativen Bleiplatten. Ch. Féry. (Electricien 1894. 204. 340.)

Die jüngsten Veröffentlichungen von Darrieus**) veranlassen den Verf., die Resultate einiger Versuche, welche er früher über Elemente mit negativen Bleielektroden gemacht hat, zu veröffentlichen.

Ueberzeugt, dass das Blei im Akkumulator eine nahezu vollkommene negative Elektrode darstelle, hat der Verf. versucht, die positive Elektrode, der die meisten den Bleizellen an-

*) s. diese Zeitschrift 1894. 9. 172.

**) s. diese Zeitschrift 1894. 9. 172 und vorstehendes Referat.

haftenden Fehler zuzuschreihen sind, durch einen andern Stoff zu ersetzen.

Die Wahl fiel auf die Kohle, welche Chlor ebenso wie Sauerstoff als Depolarisationsmittel okkludiert; bei Anwendung von Chlor lässt sich berechnen, dass das am negativen Pole reduzierte Blei unter Freiwerden von 39,2 Calorien Bleichlorid bildet, was nach dem Thomson'schen Gesetze 1,70 Volt entspricht. Es handelte sich also darum, einen Körper zu finden welcher leicht Chlor absorbierte und der sich, ohne eine zu grosse Anzahl von Calorien zu erheischen, zersetzt.

Die untersuchten Körper waren das Ferrichlorid, welches Ferrochlorür bildet, das Bleichlorid, welches ein sehr unbeständiges Tetrachlorid ergiebt; das Jod, welches mit Chlor die Verbindungen ICl und ICl_3 bildet, und endlich, des Vergleiches halber, eine reine Kohlenelektrode, welche von gelöstem Chlor umgehen war. In allen Fällen bestand die erregende Flüssigkeit aus Zinnchloridlösung vom spezifischen Gewichte 1,15

Die theoretischen elektromotorischen Kräfte sind:

1. Für Fe_2Cl_6:39,2c – 7,4c (Umwandlung von Fe_2Cl_6 in 2 $FeCl_2$) = ungefähr 31c = 1,52 Volt.

2. Da im zweiten Elemente die Zersetzungwärme des $PbCl_2$ nicht bekannt, lassen sich theoretische Berechnungen nicht aufstellen.

3. Für Jod ergehen sich bei der Verbindung ICl = 9,8c, und für ICl + Cl_2 = 16,7c.

Die elektromotorische Kraft, welche erst 1,7 Volt betragen würde, fiele auf 1,35 Volt, während der Zersetzung des letzteren Körpers.

4. Bei der blanken Elektrode wird die E. M. K. der Menge des gelösten Gases ungefähr proportional sein.

Die Versuche haben diese Vorausberechnungen ungefähr bestätigt, mit Ausnahme derjenigen für Ferrichlorid, wo die normale elektromotorische Kraft von 0,98 bedeutend geringer ist, als die berechnete von 1,42 Volt.

Folgende Tabelle giebt die Versuchsresultate wieder.

Zeit		Fe_2Cl_6	$PbCl_2$	I	Nichts.
0		d = 1,30	1,50	1,50	1,49
		E = 1,50	1,60	1,60	1,59
		r = 2,50	1,13	1,13	1,13
5	Minuten	d = 1,12	1,49	"	1,48
		E = 1,30	1,52	1,42	1,51
		r = 2,74	0,34	"	0,34
20	—	E = 0,99	1,39	1,22	1,39
		d = 0,91	1,42	1,30	1,47
		r = 1,50	0,36	1,04	0,90
35	—	d = 0,88	1,35	1,15	1,30
		E = 0,98	1,40	1,20	1,37
		r = 1,70	0,60	0,71	0,91
50	—	d = 0,87	1,29	1,12	1,21
		E = 0,98	1,32	1,18	1,27
		r = 1,70	1,40	0,76	0,85
65	—	d = 0,86	1.22	1,10	1,14
		E = 0,95	1,28	1,15	1,20
		r = 1,60	0,84	0,77	0,89
80	—	d = 0,86	1,19	1,01	1,10
		E = 0,95	1,24	1,08	1.16
		r = 1,60	0,42	1,20	0,93
95	—	d = 0,86	1,16	0,92	1,07
		E = 0,95	1,20	0,98	1,02
		r = 1,60	0,56	1,04	0,83
100	—	d = 0,86	1,10	"	"
		E = 0,95	1,18	"	"
		r = 1,60	1,23	"	"

Hierbei ist die Potentialdifferenz an den Klemmen mit d bezeichnet; dieselbe wurde gemessen, wenn das Element mit einem Widerstande arbeitete; dann wurde für einen Moment der Strom geöffnet, um die elektromotorische Kraft bei geöffnetem Strome (E) messen zu können, woraus sich r berechnen liess

Um die Wirkungsweise des Ferrichlorides, welches die Thonzelle durchdrungen hatte und bei geöffnetem Strome die negative Platte angriff, zu studieren, wurde die Zelle sechzehn Stunden im Ruhestande belassen; die nach dieser Zeit vorgenommenen Messungen ergaben folgende Resultate:

Zeit	d	E	r
—	—	—	—
0	0,85	0,97	2,4
5 h 30 m	0,80	0,91	2,0
10 h — m	0,68	0,82	2,6

Unter den untersuchten Körpern erregt nur das Chlorblei wegen seiner grossen Konstanz Interesse und könnte zu Untersuchungen im Laboratorium wohl Anwendung finden, hingegen ist es wegen der Schwäche der elektromotorischen Kraft für industrielle Verwendung ungeeignet

Neue Untersuchungen mit derselben Zelle haben ergeben, dass ihr Widerstand mit der Zeit wächst. Diese Erscheinung kann entweder von der Kruste von Chlorblei, welche sich um die Elektrode bildet, oder von der verminderten Konzentration der Erregungsflüssigkeit herrühren. *F.*

Untersuchungen über die Okklusion elektrolytischer Gase durch poröse Körper, insbesondere durch Metalle aus der Gruppe der Platinmetalle; die Anwendung derselben zu Gasbatterien und elektrischen Druck-Akkumulatoren. L. Cailletet u. E. Collardeau. (Electrician 1894. 862. 105.)

Es ist eine bekannte Thatsache, dass, wenn Wasser mit Platinelektroden elektrolysiert wird, das Auftreten des durch den Strom in Freiheit gesetzten Wasserstoffes und Sauerstoffes nicht sofort nach Stromschluss erfolgt. Ferner besteht, wenn der Strom wieder geöffnet wird, eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden, und es zirkuliert, wenn dieselben durch einen Leiter verbunden werden, ein dem ersten Strom entgegengesetzter in denselben. Diese Erscheinung erklärt sich durch die Okklusion des Wasserstoffes und Sauerstoffes in dem Platin. Die Dauer des so entstehenden Stromes ist eine sehr kurze.

Die Verfasser versuchten durch Anwendung von Substanzen, welche grosse Gasmengen aufzunehmen im Stande sind, eine längere Dauer und grössere Stärke des Entladungsstromes zu erzielen. Es wurde zuerst Platinschwamm angewandt. Ungefähr sechs Gramm dieser Substanz wurden in zwei kleine seidene Beutel gebracht; in jeden derselben führte als Zuleiter ein Platindraht. Diese Beutel wurden in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser gebracht und mit den Polen einer Batterie verbunden und durch den durchgehenden Strom mit Gas gesättigt. Der Entladungsstrom derselben war viel stärker und länger andauernd, als der, welcher durch Anwendung von gewöhnlichem nicht schwammigen Platinmetall erhalten worden wäre. Der Apparat funktionierte nach dieser Methode wie eine Gasbatterie.

Da anzunehmen war, dass grosser Druck die Absorptionskraft des Platinschwammes erhöhen würde, wurde der Apparat in einen Stahlbehälter gestellt und mit Hülfe einer hydraulischen Presse einem Drucke von 600 Atmosphären ausgesetzt. Wie vorauszusehen war, wuchs die Dauer des Entladungsstromes bedeutend durch den Druck.

Die Kurven in Fig. 2 veranschaulichen die Resultate, welche mit einem Apparate, der sechs Gramm Platinschwamm enthielt und bei einem

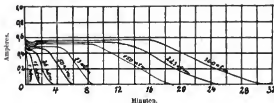


Fig. 2.

äusseren Widerstande von 2 Ohm entladen wurde, erhalten wurden. Man ersieht daraus, dass bei gewöhnlichem Drucke die Entladungsdauer nur ungefähr 10 Sekunden beträgt, die anfängliche elektromotorische Kraft von 1,8 Volt fällt schnell auf Null.

Bei steigendem Druck ändert sich die Entladungskurve entsprechend und zeigt drei Phasen: 1. Eine Periode sehr schnellen Fallens, gefolgt von einem langsamen Wachsen des Stromes. 2. Eine Periode von gleichbleibender Konstanz des Stromes. Die Grösse dieses Teiles wächst sichtlich mit dem Druck. Während dieser Periode beträgt die elektromotorische Kraft ungefähr 1 Volt. 3. Ein zweites Fallen, weniger heftig als das erste.

Die Betrachtung der Leistungsfähigkeit dieses Akkumulators zeigt, dass ein Kilogramm Platinschwamm 36 Ampèrestunden bei einem Drucke von 580 Atmosphären ansammeln kann. Nun schwankt die Leistungsfähigkeit der gewöhnlichen im Handel vorkommenden Bleiakkumulatoren zwischen 10 und 20 Ampèrestunden pro Kilogramm. Was die Grösse des Entladungsstromes anbetrifft, so kann derselbe leicht 100 Ampère per Kilogramm erreichen.

Vom Anfang der Versuche an war zu bemerken, dass bei Anwendung gleicher Mengen Platinschwamm an jedem Pole die Entladung der Wasserstoffbeutel schneller erfolgte, als die der Sauerstoffbeutel. Es war also anzunehmen, dass man die besten Resultate erhalten würde, wenn man eine gegebene Menge Material ungleich an den beiden Polen verteilte. Es ergab sich, dass es am günstigsten war, drei Teile am negativen Pole und zwei Teile am positiven Pole anzubringen. Endlich wurde noch festgestellt, wie sich die bei der Entladung auftretende Elektrizitätsmenge zu der bei der Ladung angewendeten verhielt. Es zeigte sich, dass dieselbe sehr hohe Werte erreichte (95 bis 98 pCt.), wenn die Ladung nicht bis zu den äussersten Grenzen fortgesetzt wurde und wenn auf dieselbe sofort die Entladung folgte. Wenn diese Beziehungen nicht eingehalten werden, wird die Leistungsfähigkeit vermindert.

Die Versuche wurden auch auf andere Metalle der Platingruppe ausgedehnt. Dieselben wurden alle im Zustande grosser Reinheit angewendet.

Die Resultate mit **Iridium** waren den mit Platin erhaltenen vollkommen analog. **Ruthenium** wird am positiven Pole von der sauren Lösung angegriffen, welche selbst eine tiefbraune Farbe annimmt. Trotzdem okkludiert es ebenfalls elektrolytische Gase und ergiebt einen Akkumulator, dessen Leistungsfähigkeit mit dem Drucke wächst. Aber seine elektromotorische Kraft ist nicht konstant. Dieselbe fällt anhaltend von 1,6 Volt auf Null ohne eine Tendenz, während irgend eines Teiles der Entladung konstant zu bleiben, zu zeigen, und dieses ebensowohl bei einem Drucke von 100 Atmosph., wie bei einem solchen von 1 Atmosphäre.

Von allen Metallen der Platingruppe gab jedoch **Palladium** die interessantesten Resultate. Seine Wasserstoff okkludierenden Eigenschaften sind durch **Grahams** Untersuchungen wohl bekannt. Es zeigte sich, dass ein aus zwei Platten von Palladium bestehender Akkumulator selbst unter grossem Drucke eine ausserordentlich kleine Leistungsfähigkeit besitzt und diese stammt von der fast unmittelbaren Sättigung des positiven Poles her, der Sauerstoff im Momente des Stromschlusses in Freiheit setzt. Bei Anwendung von Metallschwamm (erhalten durch Glühen des Cyanides) waren die erhaltenen Resultate vollkommen andere und bessere als die mit anderen Metallen der Platingruppe erhaltenen. Selbst bei gewöhnlichem Druck ergab der Akkumulator eine Konstanz des Stromes, nachdem zuerst ein rasch fallender Entladungsstrom gefolgt von schwachem Steigen eingetreten war. Platinschwamm zeigte dieses Verhalten erst bei einem Drucke von 20 bis 30 Atmosphären. Wenn der Druck wächst, zeigen sich dieselben allgemeinen Erscheinungen, wie mit Platin, aber für gleichen Druck und gleiche Gewichte der aktiven Masse ist die Leistungsfähigkeit des Akkumulators drei oder vier Mal grösser. So erreicht dieselbe z. B. bei einem Drucke von 600 Atmosphären 176 Ampèrestunden pro Kilogramm Palladiumschwamm.

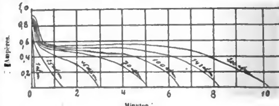


Fig. 3.

Aus dem Chloride niedergeschlagenes **Gold** erwies sich ebenfalls ein als sehr brauchbares Material zur Herstellung von Akkumulatoren, deren Leistungsfähigkeit sich mit dem Drucke

ändert. Dieselbe ist jedoch geringer, als bei Platin oder Palladium. Auch differiert die Form der Entladungskurve (Fig. 3) von der bei diesen Metallen erhaltenen.

Die Versuche wurden auch mit Silber, Zinn, Nickel und Cobalt ausgeführt; es findet jedoch hierbei am positiven Pole chemische Einwirkung statt. Dasselbe ist der Fall bei Kohle in ihren verschiedenen Varietäten. Es findet bei diesen Körpern allerdings eine gewisse Ansammlung chemischer Energie statt aber höherer Druck hat auf dieselben gar keinerlei Einwirkung. Die beobachteten Vorgänge hängen ähnlich wie bei Bleiakkumulatoren, lediglich von chemischen Einwirkungen ab.

Bei Anwendung von Kohle ist das von derselben okkludierte Gas, wenn die Elektrode gesättigt ist, nicht reiner Sauerstoff, sondern ein Gemisch dieses Gases mit einem hohen Prozentsatze von Kohlensäure. Diese Erscheinung wurde schon früher von Debray und Péchard beobachtet. Die Ergebnisse der Untersuchungen lassen sich dahin resumieren, dass unter den verschiedenen angewandten Substanzen nur die Edelmetalle, welche keiner chemischen Einwirkung durch den Elektrolyten oder seine Zersetzungsprodukte unterworfen sind, zur Herstellung von Okklusions-Gas-Akkumulatoren geeignet scheinen, und dass ihre Leistungsfähigkeit mit dem Drucke wächst. Bei einigen dieser Metalle kann dieselbe hohe Werte erreichen, die entschieden höher sind, als diejenigen, welche nach der jetzigen Sachlage mit den käuflichen Bleiakkumulatoren erzielt werden.

In Verbindung mit den vorstehenden interessanten Mitteilungen führt Berthelot aus, dass Platin, Palladium und analoge Metalle in der Kälte mit freiem Wasserstoff und Sauerstoff, und besonders mit dem ersteren Körper, Verbindungen bilden. Insbesondere bildet Platin zwei Hydride, das eine beständig bis ungefähr 200°, während das andere in der Kälte dissociiert.*) Es ist hauptsächlich das letztere, dessen Bildung durch den Druck beeinflusst wird. Es entstehen hier wirkliche chemische Verbindungen und nicht, wie einst vermutet wurde, durch irgend eine „geheimnisvolle Eigenschaft" okkludierte oder kondensierte Gase. Die Existenz dieser Verbindungen und der gegenseitigen Vorgänge zwischen den mit Wasserstoff und mit Sauerstoff beschickten Edelmetallen erklären ebensowohl die Bildung der Akkumulatoren und die elektrischen Ströme, welche zwischen zwei mit diesen Gasen haltenden Platinelektroden entstehen, wie diejenigen Ströme, welche ohne jede elektromotorische Hülfskraft zwischen zwei in angesäuertes Wasser getauchten Platinelektroden stattfinden.**) *B.*

Gewinnung des Goldes mittels Elektrolyse. (Elektr. Anz. n. El. Rev. 1894. 97. 1750.)

Ueber die elektrolytische Gewinnung von Gold, wie sie von der Firma Siemens & Halske in den Goldgruben von Transvaal zur Anwendung kommt, hat Herr A. von Gernet vor der „Chemical Metallurgical Society of South-Africa" in Johannisburg einen Vortrag gehalten, der viele interessante Einzelheiten enthält.

*) Annales de Chimie et de Physique. Vol. XXX. 524–530.
**) Loc. cit p. 537.

Das Gesetz, dass die von einem Strome in einer bestimmten Zeit niedergeschlagene Metallmenge in direktem Verhältnis zu dem elektrochemischen Aequivalent der betreffenden Metalle steht, hat nur für starke Metalllösungen Geltung, in sehr verdünnten, wie sie bei dem Cyanidverfahren zur Anwendung kommen, findet der Strom nicht genug Metallverbindungen an den Elektroden vor und wirkt daher auch zersetzend auf das Wasser ein. Um daher eine möglichst grosse Wirkung bei der Fällung zu erzielen, ist es nötig, die Flüssigkeit in ständiger Strömung zu erhalten, was dadurch erzielt wird, dass man dieselbe in langsamem, stetigen Strome den Elektroden zuführt.

Da man durch Verdoppelung der Platten eine bessere Wirkung erzielt, als wenn man die Stromstärke um das Zehnfache erhöht, so giebt man den Elektroden eine sehr grosse Oberfläche. Die verwendete Cyankaliösung ist sehr verdünnt und der Goldgehalt der Lösung ein sehr niedriger.

Die elektrolytische Methode erfordert ca. 10000 Quadratfuss (1 Quadratfuss (engl.) = 0,0929 qm) Oberfläche; wenn die Grundflächen der Gefässe mit Quecksilber bedeckt werden sollen, so müsste die Quecksilberschicht mindestens eine Stärke von ca. 6,3 mm besitzen. Dies würde über 200 Kubikfuss (1 Kubikfuss (engl.) = 0,02831 cbm) Quecksilber, entsprechend einem Gewicht von 80 tons repräsentieren. Hieraus ist erklärlich, dass die Benutzung des Quecksilbers als Elektrode unpraktisch ist.

Eine brauchbare Kathode muss in dünnen Platten hergestellt werden, ferner muss sie so beschaffen sein, dass man das Gold als Metall leicht gewinnen kann und dann ist ganz besonders darauf zu sehen, dass dieselbe nicht elektropositiver sei, als die Anode, damit im Falle der Nutzstrom unterbrochen wird, keine weiteren Ströme entstehen. Als bestes Material für die Kathoden hat sich das Blei bewährt, welches deshalb auch bei dem Siemens-schen Verfahren zur Anwendung gelangt.

Was die Anode anbetrifft, so ist die Kohle hierzu ungeeignet, da sie dem längeren Einflusse des Stromes nicht zu widerstehen vermag und bald in ein feines Pulver zerfällt, welches auf das Cyanid einwirkt. Ausserdem kann die äusserst fein verteilte Kohle durch Filtration nicht entfernt werden. Bei Anwendung von Zink als Anode entsteht ein weisser Niederschlag von ferrocyansaurem Zink, bei Anwendung von Eisen entsteht Berliner Blau. Doch wird letzteres Metall bei dem Verfahren als Anode verwendet.

Der verwendete Strom ist sehr schwach. Es genügen 0,06 Ampère auf 1 Quadratfuss (engl.) Die Spannung betrug 4 Volt, die Kathoden haben eine Stärke von ca. 38 mm.

Die Anlage für 3000 tons erfordert nur 2400 Watt resp. $3^1/_8$ PS, d. h. bei einer E. M. K. von 4 Volt 600 Ampère.

Die Wirkung ist, und das ist die wichtigste Neuerung, von dem Gehalte an Cyanid unabhängig: der Grad der Konzentration ist vollständig ohne jeden Einfluss auf die Fällung.

In den Werken von Worchester benutzt man 5 Behälter von je ca. 6,7 m Durchmesser und 3,3 m Höhe mit je 2700 Kubikfuss Inhalt, von denen stets einer täglich gefüllt resp. ge-

leert wird. Die konzentriertere Lösung enthält 0,05 bis 0,08pCt. Cyanlösung, die schwache 0,01 pCt. Das gewonnene Gold hat einen Gehalt von 70pCt., während von der Cyanlösung × 1/4 Pfund auf 1 tn Flüssigkeit kommt. Die Fällung nimmt man in vier Behältern von je 6,6 m × 2,6 m × 1,3 m vor.

Die Anoden, welche, wie schon erwähnt, aus Eisen bestehen, haben eine Länge von 2,3 m, eine Breite von 1 m und eine Stärke von 3,2 mm. Die Kathoden, welche aus Blei hergestellt sind, und von zwei Eisendrähten gestreckt gehalten werden, sind an einem leichten Holzrahmen befestigt und werden zwischen den Anoden aufgehängt.

Das Blei, welches 2 bis 12pCt. Gold enthält, wird in Barren geschmolzen; es werden davon monatlich ca. 750 Pfund entsprechend ca. 12 Pf. per Tonne Flüssigkeit verbraucht. Die Gesammtausgaben belaufen sich auf 3 Schilling pro Tonne. An Geld werden täglich ca 800 g gewonnen.

Es ist noch zu bemerken, dass Dr. Siemens im Jahre 1887 fand, dass Goldanoden, welche in einer Cyanidflüssigkeit standen, an Gewicht verloren, ohne dass ein Strom hindurchging, dass also Gold in solchen Cyanverbindungen löslich ist. Diese Thatsache führte denselben zuerst zu dem Versuch, Gold aus den Erzen mit Hülfe einer Cyanidlösung zu extrahieren. —

Patent-Besprechungen.

Elektrodenplatten für Sammelbatterien. Henry Herbert Lloyd in Philadelphia. Oesterr.-ungar. Privil. vom 5. Februar 1894. D. R.-P 73518 u. s. w.*)

Verliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Elektrodenplatten hauptsächlich für solche Batterien, welche plötzlichen Stössen oder rauher Behandlung ausgesetzt sind. In diesen wird oft ein Kurzschluss durch die von den in den Elektrodenplatten eingefügten, aus wirksamem Material bestehenden Einsätzen sich ablösenden Teile hervorgerufen, welche sich am Boden der Batterie, indem sie ihren Weg durch die in den Isolationsplatten vorgesehenen Leitungskanäle für den Elektrolyt gefunden haben, ablagern. Diesem Uebelstande soll die Erfindung abhelfen.

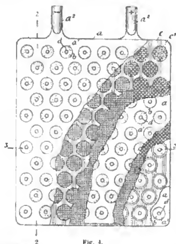


Fig. 4.

*) Bei dem Interesse, welches die Chlorid-Akkumulatoren erregen, bringen wir in Ergänzung unserer früheren Ausführung (s. diese Zeitschrift 1894, S. 93) eine ausführliche Beschreibung der Konstruktion der Lloyd'schen Platten.

Fig. 4 stellt in teilweisem Schnitt und in Ansicht eine mit Gewebe geschützte bezw. überzogene positive Elektrodenplatte und an jeder Seite derselben angeordnete negative Elektrodenplatten dar, die von einander durch Isolationsplatten getrennt sind.

Fig. 5 ist ein Schnitt nach der Linie 2—2 der Fig. 4, in welchem Teile einer elektrolytischen Zelle veranschaulicht sind, und

Fig. 6 ist ein Schnitt nach der Linie 3—3 der Fig. 4.

In der Zeichnung ist a eine mit Löchern a^1 und Ansätzen a^2 versehene Platte. b sind in den Löchern a^1 derselben angeordnete, aus wirksamem Material wie Bleichlorid mit oder ohne eine Beimischung von Zinkchlorid bestehende Einsätze, deren freie Flächen in einer Ebene mit der Platte a liegen. Diese Einsätze b werden am Herausfallen aus der Platte durch ihre Form (bei b^1) Fig. 6 verhindert. Bei Herstellung der Elektrodenplatten wird um die Einsätze a passendes Material von stärkerem Querschnitt gegossen, worauf beide durch Zusammenpressen der Platte unter hohem Druck und die dadurch erfolgte Ausdehnung derselben innig mit einander verbunden werden. Die Vorderflächen der Platten a sind durch mit Längsrinnen und Oeffnungen c^1 versehene, aus Celluloid, Hartgummi, Holz oder anderem Material bestehende Isolationsplatten c geschützt, deren Löcher bezw. Aussparungen c^1 mit der Anzahl der Einsätze übereinstimmen. Durch die Längsrinnen oder Canäle c^2 von zweckmässig V-förmigem Querschnitt werden die Aussparungen c^1 untereinander verbunden und dadurch eine ungehinderte Circulation des



Fig. 5.


Fig. 6

Elektrolyten möglich gemacht. Die Canäle c^2 sind, um die Isolationsplatten nicht zu schwächen, auf beiden Seiten derselben versetzt gegeneinander angeordnet, d sind durch die Einsätze b führende Löcher, um dem Elektrolyt freien Zutritt zu den inneren Teilen der Einsätze zu gewähren. e ist ein säure-

beständiges, aus Asbest oder anderem Material bestehendes Gewebe bezw. Stoff, in welchem die positiven Elektrodenplatten eingehüllt werden, wobei dasselbe gleichzeitig die der Elektrode zugekehrten Seitenflächen der Isolationsplatten überdeckt. Um diese Elektrodenplatten zum Gebrauch in Sekundärbatterien herzurichten, wird die positive Elektrodenplatte in eine elektrolytische Zelle gesetzt, zusammen mit einer negativen Platte aus Blei und dann in gewöhnlicher Weise verfahren.

Zwei Reihen solch' negativer und positiver Platten können, wie Fig. 5 zeigt in die Zelle *f* einer Sekundärbatterie oder eines Akkumulators gesetzt werden. Hierbei ist zu bemerken, dass die Flächen der positiven Elektrodenplatten durch das Asbestgewebe *e* überdeckt und die Isolationsplatten *c* zwischen der positiven und negativen Elektrode derart angeordnet werden müssen, dass die Löcher c^1 derselben mit den Einsätzen *b* der Platten *a* übereinstimmen. Die Isolationsplatten *c* trennen hierbei die Elektrodenplatten, ohne den freien Zutritt des Elektrolyts zum wirksamen Material zu stören.

Das Gewebe *e*, welches die freiliegenden Flächen der Einsätze *b* der positiven Elektrodenplatte überdeckt, giebt der Oberfläche des wirksamen Materials einen Halt und beugt dadurch der Zerstückelung und schnellen Zersetzung desselben vor.

Wie aus der Zeichnung ersichtlich, sind die Aussparungen c^1 in der Isolationsplatte *c* grösser als die Einsätze *b* in den Elektrodenplatten *a*. Dieselben dienen hauptsächlich dazu, die von den Einsätzen *b* durch die Einwirkung des Elektrolytes sich ablösenden Teile aufzunehmen, so dass dieselben nicht zum Boden der Zelle *f* gelangen können. Die wenigen, trotzdem durch die Kanäle c^2 zum Boden der Zelle *f* gelangenden Teile lagern sich hier durch die versetzte, gleichzeitig eine Schwächung der Isolationsplatte *c* vermeidende Anordnung der Kanäle c^2 in einer unterbrochenen zickzackförmigen Linie ab, so dass eine Vereinigung dieser Teile und eine Anhäufung derart, dass ein Kurzschluss herbeigeführt wird, ausgeschlossen ist.

Zur grösseren Sicherheit gegen Kurzschluss ist dann das die positive Elektrodenplatte einhüllende Asbestgewebe über die untere, dem Boden der Zelle *f* zugekehrte Fläche der Platte hinweggeführt.

Durch die versetzte Anordnung der Leitungskanäle c^2 in der Isolationsplatte *c* wird gleichzeitig der Vorteil erreicht, dass bei gleicher Stärke der bisher verwandten Isolationsplatten in einer Zelle mehr Elektrodenplatten untergebracht werden.

Bereitung von Kohle für elektrische Zwecke. A. C. Girard und E. A. G. Street in Paris. (Engl. Pat. 13339.)

Um Kohle in einer für elektrische Zwecke (elektrisches Licht, Batterien, für die Zwecke der Elektrolyse u. s. w.) geeigneten Form zu erhalten, wird nach diesem Verfahren entweder gewöhnliche oder präparierte Kohle im elektrischen Ofen so hoch erhitzt, dass sie weich wird und schmilzt. Die Kohle erfährt hierdurch eine Umwandlung in Graphit. (Chem.-Ztg.)

Verfahren zur Herstellung isolierter elektrischer Leiter. Siemens & Halske in Berlin. D. R. P. 77243.

Das Verfahren besteht darin, dass ein Papierstreifen p durch die kegelförmige Oeffnung eines konzentrisch um die Achse des zu umhüllenden Drahtes sich drehenden Körpers S gezogen wird. Hierbei wird der Papierstreifen zu einem Rohre mit einander überlappenden Rändern zusammengebogen. Infolge der Drehung von S wird dieses zu einem aus einer Spirale bestehenden Rohre umgestaltet. Die erforderliche Festigkeit erhält dies Rohr dadurch, dass bei der Drehung die gegenseitige Ueberlappung der Ränder des Papierstreifens noch vergrössert wird.



Fig. 7.

Neuerung an gitterförmigen Elektroden. Edward Preston Usher in Grafton. (Worcester, Mass U. St. A. D. R. P. 77367.)

Die Neuerung besteht darin, dass die senkrecht laufenden Gitterstäbe B mit Nuten b versehen werden, welche ein Umströmen der Flüssigkeit ermöglichen sollen.

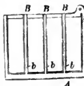


Fig. 8.

Fällung von Gold aus Cyanidlösungen durch Aluminium. Karl Moldenhauer in Frankfurt a. M. D. R. P. 77392. (Zusatz zum Patente 74532.)

Das Verfahren des Hauptpatentes welches sich nur auf freies Alkali enthaltende Cyanidlösungen erstreckt, ist für saure Cyanidlösungen dadurch anwendbar gemacht, dass nach dem Goldausfällen durch das Aluminium der zurückbleibenden Lösung zum Zweck der Regenerierung des Lösungsmittels freies Alkali oder Erdalkali zugesetzt wird.

Stromzähler für Sammelbatterien mit selbstthätig für die Ladungsperiode einzuschaltendem Nebenschluss. Adolf Kolbe in Frankfurt a. M. D. R.-P. 77574.

Da der Ladungsstrom bei Stromsammlern bei der Entladung nie wieder ganz ausgegeben wird, so wird während der Ladungsperiode selbstthätig ein Nebenschluss w von bestimmter Abmessung zum Stromkreis des Zählers gelegt. Man vermeidet hierdurch das Zurückführen des Zeigers z auf Null vor jeder Ladungs- bezw. Entladungsperiode. Der durch a v n l fliessende Strom wirkt mittelst Elektromagnet e auf den polarisierten Anker p, so dass beim Laden durch Anker p der Nebenschluss eingeschaltet wird. Die Schaltvorrichtung kann auch rein mechanischer Natur sein

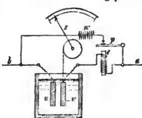
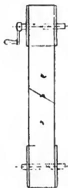


Fig. 9.

Widerstands-Regelungsvorrichtung. F. Jordan in Frankfurt a. M. D. R. P. 77677.

Diese Vorrichtung besteht aus einem Metallbande, welches aus einem gut leitenden Metall, wie z. B. Kupfer (c), (Fig 10), und einem schlecht leitenden Metall, wie z. B Nickelin (d) zusammengesetzt ist. Beide Metalle sind mit einander durch Lötung oder auf andere Weise gut leitend verbunden. Ferner enthält die Vorrichtung zwei Bürsten zum Zu- und Ableiten des Stromes und eine Bewegungsvorrichtung, mittelst welcher eine Veränderung des zwischen den Bürsten liegenden Widerstandes ermöglicht werden kann, indem entweder das Metallband oder die Bürsten unter Beibehaltung ihres Abstandes verschoben werden können


Fig. 10.

Eine Ausführungsform der Vorrichtung besteht darin, dass die Enden des Metallbandes isoliert mit einander verbunden werden und dasselbe zwei drehbare Rollen umfasst; eine andere Ausführungsform ist die, dass das Band mit seinen beiden Enden auf je einer Rolle so befestigt ist, dass es durch Drehen der Rollen von der einen ab- und auf die andere aufgewickelt werden kann. Um dem Bande eine grössere Länge geben zu können, kann es über eine grössere Anzahl von Rollen geführt werden.

Einrichtung zur Hervorbringung eines Kreislaufes des flüssigen Elektrolyten in galvanischen Elementen und elektrischen Sammlern. Frederick Taylor in Walthamstow, Grfsch. Essex, England. D. R. P. 78061.

Die Batteriegefässe erhalten eine oder mehrere von oben und unten offene Abteilungen, welche gegebenenfalls mit Abschlussvorrichtungen versehen werden (Fig. 11). Die Flüssigkeit wird durch Kippen, seitliches Bewegen u. s. w. in Bewegung erhalten und tritt von oben in diese Abteilungen ein, aus welchen sie unten wieder in die Behälter zurückfliesst.


Fig. 11.

Bücher- und Zeitschriften-Übersicht.

Dr. H. Debus, Über einige Fundamentalaufsätze der Chemie, insbesondere das Dalton-Avogadro'sche Gesetz. Cassel, Hofbuchhandlung von Gustav Klaunig. 1894.

Es ist gewiss aufs freudigste zu begrüssen, dass mitten im Hasten und Drängen nach wissenschaftlichen Erfolgen von anerkannten Forschern Werke dargeboten werden, welche uns ermahnen, auch der historischen Entwicklung unserer chemischen Wissenschaft unsere Aufmerksamkeit zu schenken. Und mit Recht, denn nur die Kenntnis der mit der fortschreitenden Vermehrung der wissenschaftlichen Erfahrungen einer naturgemässen fortwährenden Aenderung unterworfenen Theorien kann uns in das Verständnis des heute Erreichten einführen. Umso wertvoller ist es aber, wenn solche historische Untersuchungen noch Resultate ergeben, die klar darthun, dass bisher verbreitete Anschauungen irrtümliche sind und ausgemerzt werden müssen Bei einer kritischen Untersuchung über die Wurzel des Avogadro'schen Gesetzes hat Verfasser interessante und wichtige Resultate gefunden, die in geistreicher Weise im vorliegenden Werkchen besprochen sind. Wir können das Studium dieses Büchleins Jedem, welcher der historischen Entwicklung unserer Wissenschaft Interesse entgegenbringt, nur bestens empfehlen.

Reiff, Dr. R., Elastizität und Elektrizität Freiburg i. B. und Leipzig 1893. Akademische Verlagshandlung von J. C. B. Mohr (Paul Siebeck). Preis 5 Mark

Das vorliegende Werk, welches sehr ausführlich gewisse Analogien zwischen der Theorie der Elektrizität behandelt, kann den Freunden theoretischer Probleme bestens empfohlen werden.

Vogel, Prof. Dr. H., Handbuch der Photographie. II. Teil. Das Licht im Dienste der Photographie. 4. Aufl. Berlin 1894. Verlag von Robert Oppenheim. (M 9,—)

Bei der nahen Beziehung, in welche seit Entwickelung der galvanischen Reproduktionstechnik die Elektrochemie mit der Photographie getreten ist, ist es für viele Vertreter der elektrochemischen Praxis notwendig geworden, sich auch photographische Kenntnisse zu erwerben, und zwar sollten diese Kenntnisse sich nicht nur auf mechanische Handgriffe beschränken, sondern es ist, wenn die Technik eine Weiterentwickelung und Förderung erfahren soll, auch gründliches theoretisches Wissen nötig Der vorliegende 2. Teil von Vogel's Handbuch der Photographie, welcher die photographische Optik behandelt und auf's gründlichste und genaueste allen Fortschritten der Wissenschaft Rechnung trägt, kann, insbesondere wegen der grossen Klarheit und Verständlichkeit, mit welcher die betr. Ausführungen geschrieben sind, allen denen empfohlen werden, für welche photographische Kenntnisse nötig sind. Bei der Autorität, welche der Verfasser auf dem Gebiete der Photographie mit Recht geniesst, erübrigt sich jede weitere Empfehlung dieses ausgezeichneten Werkes.

Kapp, Gisbert, Elektrische Wechselströme. Deutsch von H. Kaufmann. Leipzig 1894. Oscar Leiner.

Es ist freudig zu begrüssen, dass dieses rühmlichst bekannte Werk Kapp's durch die vorliegende Uebersetzung auch den Kreisen der deutschen Techniker zugänglich geworden ist Die Uebersetzung giebt insbesondere die Klarheit in der Entwickelung des Stoffes, welches das Original auszeichnet, vorzüglich wieder.

Hopps, Edmund. Lehrbuch der Physik für höhere Lehranstalten. Mit einer Karte der Isogonen und Isoklinen. Leipzig. Verlag von Johann Ambrosius Barth (Arthur Meiner). 1894. (Preis 2,20).

Das vorliegende Buch, ein Schulbuch bester Art, zeichnet sich vor den vielen Büchern,

welche den gleichen Lehrstoff behandeln, in mancher Hinsicht zu seinem Vorteile aus. Vor allen Dingen ist die grosse Prägnanz der Darstellung des Lehrstoffes hervorzuheben. Beschreibungen und Abbildungen von Apparaten, die ja doch in den wenigsten Schulen in gleicher Konstruktion vorhanden sind, fehlen mit Recht fast ganz, dagegen ist durch Einfügung zahlreicher kurzer historischer Daten für die Kenntnis des historischen Zusammenhangs der Grund gelegt, und durch eine grosse Reihe von Aufgaben, die weniger durch mathematische Berechnung nach aufgestellten Formeln als durch Ueberlegung gelöst werden sollen, den Schülern die vollständige Beherrschung des Stoffes zur Notwendigkeit gemacht. Von der Astronomie und mathematischen Geographie ist nur das auf die Physik bezügliche aufgenommen worden, während das für Gymnasien bestimmte Lehrpensum der Chemie aus guten Gründen weggelassen wurde. Einige physikalische Tabellen liefern das für die Bearbeitung der Aufgaben notwendige Zahlenmaterial. Alles in Allem ist dieses Buch äusserst geeignet für die Zwecke des Unterrichts, es wird aber auch denen, die ihre allgemeinen Kenntnisse in der Physik wieder auffrischen wollen, die besten Dienste leisten.

Böckmann, Dr. F., Das Celluloid, seine Rohmaterialien, Fabrikation, Eigenschaften und technische Verwendung. Für Celluloid- und Celluloidwaren-Fabrikanten, für alle Celluloid verarbeitenden Gewerbe, Zahnärzte und Zahntechniker. 2. Aufl. (45 Abbildungen.) Wien. A. Hartleben's Verlag.

Für eine Reihe technischer Verwendungen hat sich das Celluloid als ein sehr geeignetes und leicht formbares Material erwiesen. Ein Werk über die Herstellung und Verarbeitung desselben ist daher eine Notwendigkeit geworden. Das nun schon in zweiter Auflage vorliegende Buch von Böckmann erfüllt seinen Zweck aufs beste. In sehr klarer und übersichtlicher Weise sind in demselben die Eigenschaften und Gewinnungsweisen der zur Herstellung des Celluloids notwendigen Stoffe, des Kampfers und der Nitrocellulosen erläutert, dann sehr eingehend die Fabrikation des Celluloids, sowie einiger Abarten desselben nach den hierfür ausgearbeiteten Methoden beschrieben und die Eigenschaften, die Untersuchung und die vielfachen Anwendungen desselben ausführlich angegeben. Eine grössere Reihe von Abbildungen der nötigen Apparate zur Darstellung und Verarbeitung verleihen dem Buche noch einen besonderen praktischen Wert. Es ist daher dieses Werk allen Interessenten aufs beste zu empfehlen.

Kralic, F. W., Ritter von Wojnarowsky, Die Verarbeitung des Stein- bezw. Kalisalzlagers in Nord-Deutschland und die geschichtliche Entwickelung der Kali-Industrie seit ihrem 30jährigen Bestehen. Mit 9 Abbildungen, 3 Ansichten und 1 Uebersichtskarte. Polytechnische Buchhandlung A. Seydel, Berlin.

Das vorliegende Büchlein ist wohl geeignet, von der grossen nationalen Wichtigkeit der Kali-Industrie einen richtigen Begriff zu geben. Die Geschichte des Kalibergbaues, der durch neue Aufschlüsse von Kalisalzlagern immer weitere Dimensionen annimmt, die Beschreibung der Salzlager und ihres Abbaues, sowie der Gewinnung und Verarbeitung des geförderten Salzes sind in kurzen Zügen mitgeteilt und auch die nationalökonomischen Verhältnisse gebührend berücksichtigt. Durch eine Reihe von sauber ausgeführten Figurentafeln, welche die Lagerungs-Verhältnisse, Schachtanlagen und Werke verschiedener Salzlager veranschaulichen, sowie eine Uebersichtskarte ist auch für den Laien Gelegenheit gegeben, in ein tieferes Verständnis des Gebrachten einzudringen.

Meyer, Prof. Dr. Oscar Emil, Die kinetische Theorie der Gase. In elementarer Darstellung mit mathematischen Zusätzen. 2. umgearbeitete Auflage Erste Hälfte: Moleculare Bewegung und ihre Energie. (Maruschke & Berendt Breslau 1895. Mark 5,—.)

Von der zweiten Auflage dieses bekannten Lehrbuchs der kinetischen Gastheorie, deren Sätze auch für die Leser dieser Zeitschrift infolge der Analogie, die van t'Hoff für den gasförmigen und flüssigen Zustand für Lösungen von Elektrolyten und Nichtelektrolyten festgestellt hat, von Bedeutung sein dürften, liegt der erste Teil vor. Derselbe ist von der ersten Auflage durch die schärfere Trennung der streng mathematischen Entwickelungen von den zunächst und auf dem Wege der Anschauung abgeleiteten Resultaten ausgezeichnet.

Drude, Dr. Paul, Physik des Aethers auf elektromagnetischer Grundlage. (Ferdinand Enke, Stuttgart. Mark 14,—)

Das vorliegende Werk giebt eine Einführung in die Maxwell'sche Theorie der Elektrizität. Die Grundlage für die moderne Auffassung des Aethers als Träger der elektrischen Bewegungen, die konsequente Zurückführung der Erscheinungen im magnetischen und elektrischen Felde auf Nahewirkungen ist in der ersten Hälfte des Buches ausführlich dargelegt. Die zweite Hälfte behandelt die elektrischen Schwingungen in Verknüpfung mit den optischen Erscheinungen, in exakter Form von den Thatsachen ausgehend, unter Vermeidung eines zu grossen mathematischen Apparates.

Föppl, Dr. A., Einführung in die Maxwell'sche Theorie der Elektrizität. Mit einem einleitenden Abschnitte über das Rechnen mit Vectorgrössen in der Physik. (B. G. Teubner, Leipzig, Mark 10,—.)

Der Autor bezweckt das Studium der aus der Maxwell'schen elektromagnetischen Lichttheorie sich ergebenden Folgerungen besonders im Hinblick auf die Verwertung derselben in der Praxis der Elektrodynamik, wie sie von Heaviside und Poynting angebahnt worden ist, durch eine möglichst einfach gehaltene theoretische Darstellung zu erleichtern. Die mathematischen Ableitungen, die durch die Benutzung der Symbolik der Vector-Gleichungen an Anschaulichkeit und Kürze viel gewinnen, stützen sich in erster Linie auf die Erfahrungsthatsachen.

Allgemeines.

Preisausschreiben. Die chem.-techn. Abteilung der technischen Hochschule zu München stellt

für das Jahr 1894/95 folgende Preisaufgabe: Es soll untersucht und geprüft werden, in welchem Falle die elektrolytische Bestimmung den gewöhnlichen Gewichts- und massanalytischen Methoden vorzuziehen ist.

Patent-Übersicht.

Deutsche Patente.

Anmeldungen.

Kl. 75. B. 16106. Elektrolytische Herstellung von Alkali- und Erdalkali-Halogenaten. — Henry Blumenberg jun., South Mt. Vernon, Westchester County, New-York, U. St.A. Vom 7. Mai 1894.

Kl. 75. R. 8905. Elektrolytisches Diaphragma. — Adolph Riekmann, London, 59 Knightrider Street. Vom 16. Juli 1894.

Ertellungen.

Kl. 21. No. 78973. Füllmasse für Braunsteinelemente. — Chemnitzer Haustelegraphen-, Telephon- und Blitzableiter-Bauanstalt A. A. Thranitz, Chemnitz. Vom 21 Januar 1894 ab.

Kl. 21. No. 79051. Anordnung der Teile eines Elektromotors behufs Herstellung von Ventilationskanälen — F. Hurd, 11 Crittleton Road, London, County of Middlesex, England. Vom 8. August 1893 ab.

Kl 21. No. 79053. Elektrodengitter für Faure'sche Sammler. — L. Lambotte, Brüssel Vom 2 November 1893 ab.

Kl. 40. No. 79237. Elektrolyse unter Verwendung von Akkumulatorplatten als Anoden. — Dr. A. Coehn, Berlin N.W., Händelstr. 2. Vom 1. Juli 1893 ab.

Kl. 75. No. 78906. Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse mit Quecksilber-Kathode. — A. Sinding-Larsen, Christiania, Norwegen. Vom 16. Dezember 1893 ab.

Zurücknahme von Anmeldungen

Kl. 40. T. 3526. Abstreichvorrichtung für elektrolytische Zersetzungszellen. — Vom 28. Juni 1894.

Versagungen

Kl. 21. E. 3891. Herstellung elektrischer Sammler. Vom 5 März 1894.

Löschungen.

Kl. 48. No. 64402. Galvanoplastische Herstellung von Münzentafel- und dergl. Matrizen

Kl. 48. No. 71384. Verfahren zur Herstellung von galvanischen Ueberzügen auf Aluminium.

Gebrauchsmuster.

Kl 40. No. 31944 In eine Perrot'sche Heizkammer eingesetzter Schmelztiegel mit Flansch, Deckel mit Chlorableitungsrohr, Stromzuführung u. s. w. zur Elektrolyse geschmolzener Salze. — E. Leybolds Nachf., Köln a. Rh. Vom 20 September 1894. L. 1706.

Verlängerung der Schutzfrist von Gebrauchsmustern

Kl. 21. No. 1627. Akkumulatorenelektrode u. s. w. — Waddell-Entz Electric Company, New-York. Vom 7. Dezember 1891. W. 99.

Kl. 21. No. 1628. Akkumulatorenelement Waddell-Entz Electric Company, New-York Vom 7. Dezember 1891. W. 100.

Ausländische Patente.

Amerika.

No. 527037. Galvan. Batterie. — Levi L. Funk, Chicago. Angemeldet am 27. November 1893.

No. 527298. Galvanische Batterie. — Milton E. Smith, Maurice F. Geern Paul C Brewer, Rochester. Angemeldet am 29 März 1894

No. 528286. Galvanische Batterie. — Martin M. Clark von der Western Electric Company. Chicago Angemeldet am 27. Mai 1893.

No. 527322. Verfahren und Apparat zur elektrolytischen Zersetzung der Alkalien-Salze — Hamilton Y. Castner, London, England. Angemeldet am 26. September 1892.

No. 528445. Akkumulator. — John E. Rhetts, Salem, Indien. Angemeldet am 22. November 1893

England.

No. 21080. Neuerung an Akkumulatoren. — Ch. Langler, London.

No. 21839 Neuerung an galvanischen Batterien. — Gg. Hübner, London.

No. 21367. Neuerung an der Verbindung von Batteriegefässen für elektrisch betriebene Fahrzeuge. — Frank King, London.

No. 21555. Neuerung an Akkumulatoren. — J. A. Timmis, Westminster.

No. 21822. Gefäss für elektrolytische Trennung nder Legierung von Metallen in geschmolzenem Zustande. J. C. Mewburn, London. (Firma Fr Hornig & Wilhelm Borchers, Deutschland.)

No 21838. Verfahren zur Elektrolyse chemischer Verbindungen und Gewinnung der Niederschlagsprodukte. — Willy Bein, London

No. 21845. Trockenbatterie. — Richard Myers, London

No. 21879. Verfahren zum elektrischen Schmelzen von Metallen und hierzu dienender Apparat — Benj Howarth Thwaite und Horace Allen, London.

No. 21945 Apparat zur Zersetzung von Kochsalz bei der Erzeugung von Soda-Sulphat oder für ähnliche Zwecke. — Will. Thomson und Ph. J. Worsley. London.

No 22070. Verfahren und Apparat zur elektrolytischen Zersetzung von metallischen Salzen und zur Behandlung der gewonnenen Produkte — James Hargreaves und Thomas Bird, Farworth in Widnes Lancs.

No. 22361. Neuerung im Beizen von Gegenständen mit Benutzung der Elektrizität — Will Stepney Rawson und Woodhouse & Rawson, United, London.

No 22547. Neuerung an Elektroden für Akkumulatoren und andere elektrische Apparate — Firma Hirschwald, Schäfer & Heinemann, Deutschland.

No. 22613. Neuerungen in der elektrochemischen Zersetzung von Salzlösungen. — J. Ch. Richardson, London

No 22700. Neuerungen an Akkumulatoren — Auguste Lesquoy, Westminster.

No. 22826 und 22827. Neuerungen in der Behandlung von Zinkchloridlösungen für elektrolytische Zwecke. John Brock, Arth Edward Wareing und Ferd. Hurter, London.

(Aufgestellt durch das Patent- und technische Bureau von C. Gronert in Berlin)

Verantwortlicher Redakteur: Dr. A. Neuburger, Berlin. — S. Fischer, Verlag, Berlin W., Steglitzerstr. 49.
Druck von A. Seydel & Cie., Berlin C., Neue Friedrichstr. 48

Elektrochemische Zeitschrift.

Heft 11. 1895.

INHALT. **Über Jonen.** Von *Dr. Heinrich Gerstmann.* — **Die Berechnung des Preises der von galvanischen Elementen gelieferten Pferdestunde.** Von *Dr. W. Ford.* — **Über die Gehaltsbestimmungen von galvanischen Bädern.** Von *Dr. M. Krüger.* (Fortsetzung). — **Referate.** — **Patent-Besprechungen.** — **Bücher- und Zeitschriften-Übersicht.** — **Allgemeines.** — **Patent-Übersicht.**

Über Jonen.

Von

Dr. Heinrich Gerstmann.

Dass der elektrische Strom, wenn er durch eine Flüssigkeit hindurchgeht, diese zersetzt, ist bekannt. Diese Zersetzung ist aber nicht etwas Zufälliges, Nichts, ohne dessen Existenz der Strom die Flüssigkeit auch durchschreiten könnte, sondern an diese Zersetzung ist die Durchströmung der Flüssigkeit wesentlich gebunden, nur dadurch, dass die Flüssigkeit sich zersetzt, leitet sie den elektrischen Strom. Um die Frage genauer zu studieren, nehmen wir als stromleitende Flüssigkeit die einfachst denkbare, chemisch reines Wasser. Wir wissen, dass dies beim Durchgang des elektrischen Stromes in seine elementaren Bestandteile, Sauerstoff und Wasserstoff, zerlegt wird, von denen sich der Sauerstoff an derjenigen Stelle ansammelt, an der der elektrische Strom in das Wasser eintritt, an der Anode, und der Wasserstoff an derjenigen Stelle, an der jener aus dem Wasser austritt, an der Kathode; die Bestandteile, in welche eine Flüssigkeit durch den elektrischen Strom geteilt wird, nennt man bekanntlich die Jonen, und zwar denjenigen Bestandteil, der sich an der Anode ansammelt, das Anion, und denjenigen, der sich an der Kathode ansammelt, das Kation; in dem Falle also, den wir betrachten, ist der Sauerstoff das Anion, der Wasserstoff das Kation.

Gerade so gut, wie reines Wasser durch den elektrischen Strom zersetzt wird, geschieht dies auch mit jedem Salz, das in Wasser gelöst ist; geht also der elektrische Strom durch eine Kochsalzlösung, so wird das Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt, und ebenso auch das Kochsalz in seine Elementarbestandteile, in Chlor und Natrium, welche sich auch an den Stellen ansammeln, an denen der Strom in die Kochsalzlösung eintritt und aus ihr austritt; da aber die Bestandteile, in die das Wasser zerlegt wird, und diejenigen, in die das gelöste Salz zerfällt, häufig ihrerseits chemische Prozesse mit einander eingehen, so wird durch diese sekundären Erscheinungen die ursprüngliche Wirkungsweise des elektrischen Stromes einigermassen verdunkelt, und da im Prinzip und theoretisch die elektrische Zersetzung von reinem Wasser dieselbe Bedeutung hat, wie diejenige einer Salzlösung, so wollen wir eben darum die Erscheinungen bei reinem Wasser verfolgen, weil die Sache hier am klarsten zu erkennen ist.

Um die Terminologie zu vervollständigen, sei bemerkt, dass man die Zersetzung einer Flüssigkeit durch den elektrischen Strom als Elektrolyse bezeichnet, und die Flüssigkeit selbst, welche in die beiden Jonen, in das Anion und in das Kation, elektrolysiert wird, als Elektrolyt.

Wenn wir Wasser in einem offenen Gefäss stehen lassen, so bemerken wir nach einigen Stunden, dass in diesem nicht mehr soviel Wasser enthalten ist, wie ursprünglich hineingegossen wurde. Wir sagen, ein Teil des Wassers ist verdunstet. Um dies zu verstehen, muss man annehmen, dass beim Wasser (und bei jeder andern Flüssigkeit), welches, wie jeder Körper in der Welt, als aus Molekülen bestehend gedacht wird, immer eine Anzahl von Molekülen zu einem engeren Verband vereinigt sind. Als Moleküle bezeichnet man ja die kleinsten Teile eines Körpers in dem Sinne, dass man bei weiterer Teilung nicht mehr den betreffenden Körper selbst behält, sondern seine chemischen Bestandteile erhält; wenn man also ein Molekül Wasser weiter zerteilen wollte, so wären die nun erhaltenen Teile des Moleküls nicht mehr Wasser, sondern Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar heisst man die kleinen Mengen Sauerstoff und Wassertoff, in welche ein Molekül bei weiterer Teilung zerfällt, Atome. Jedes Molekül ist nun mit einer bald kleineren, bald grösseren Bewegungsfähigkeit oder lebendigen Kraft ausgerüstet, oder, wie man es auch nennt,

mechanischen Energie, und diese Bewegungsfähigkeit der Moleküle muss stets zur Bethätigung gelangen, d. h. die Moleküle befinden sich stets in Bewegung; allerdings sind diese Bewegungen für uns unsichtbar. Diese Molekularbewegungen sind sehr verschiedenartig. Die Moleküle bewegen sich zum Teil geradlinig vorwärts, zum Teil führen sie drehende oder rollende Bewegungen aus, zum Teil schwingen sie pendelartig um eine Gleichgewichtslage. Die engeren Verbände, in welche die Moleküle von Flüssigkeiten vereinigt sind, sind nun ziemlich lockerer Natur, so dass einzelne Moleküle bei ihren Bewegungen aus diesem Verbande herausspringen; aber da die Moleküle von Flüssigkeiten einzeln nicht bestehen können, schliessen sie sich sofort an den nächsten Molekularverband wieder an, dem sie bei ihrer weiteren Bewegung begegnen. Bei denjenigen Molekularverbänden, welche an der Oberfläche der Flüssigkeit liegen, kann es nun vorkommen, dass einzelne Moleküle, welche sich aus dem Verband herausreissen, in die umgebende Atmosphäre gelangen, sie existieren dort weiter, aber nicht mehr als Flüssigkeit, weil sie keine Molekularverbände mehr bilden, sondern als Dampf, und die solchergestalt aus der tropfbarflüssigen Form in die Dampfform übergeführte Menge Flüssigkeit ist eben die verdampfte oder verdunstete.

Eine ähnliche Erscheinung, wie bei der Verdunstung, tritt nun auch bei der Elektrolyse ein.

Nicht nur die Moleküle als solche haben ihre Bewegungsfähigkeit oder Energie, sondern auch die einzelnen Atome, aus welchen die Moleküle bestehen, sind mit Energie ausgerüstet, und auch diese Bewegungsfähigkeit der Atome tritt in recht verschiedenartigen Formen auf.

Eine dieser Formen ist die chemische Energie; sie bewirkt, dass gewisse Stoffe, bei welchen sich die chemische Energie als Anziehung äussert, sich zu chemischen Körpern vereinigen, wenn diese Vereinigung nicht durch andere vorhandene Energieformen, welche der chemischen Anziehungskraft entgegenwirken, behindert wird; z. B. hat ein Atom Sauerstoff, das mit mehreren Atomen Wasserstoff zusammenkommt, eine solche Anziehung zu diesen, dass sich immer ein Atom Sauerstoff mit zwei Atomen Wasserstoff vereinigt, wenn diese Vereinigung nicht durch stärkere entgegenwirkende Energien hintertrieben wird, und diese Verbindung nennt man ein Molekül Wasser. Ausser der chemischen Energie haben die Atome nun auch elektrische Energie. (Fortsetzung folgt.)

Die Berechnung des Preises der von galvanischen Elementen gelieferten Pferdestunde.

Von
Dr. W. Ford.

Bei der Einrichtung elektrochemischer Laboratorien, der Anlage galvanoplastischer und galvanostegischer Betriebe und in vielen anderen Fällen spielt die Frage nach der billigsten Elektrizitätsquelle eine nicht unbedeutende Rolle. Von den mancherlei zu Gebote stehenden Quellen — mechanischen Generatoren, Anschluss an Centralen, Akkumulatoren, Batterien und Thermoelementen — wird stets diejenige zu wählen sein, welche, neben der praktischen Brauchbarkeit für den vorliegenden Zweck, am billigsten die nötige Elektrizität liefert.

Als Einheit für die Preisberechnung dient die Pferdestunde und der Preis derselben ist da, wo es sich um Anschluss an eine Centrale handelt, ja ein feststehender, so dass derselbe nur mit den Preisen der von anderen Elektrizitätserzeugern gelieferten Pferdestunde verglichen zu werden braucht. Ebenso ist es in den meisten Fällen möglich, sich bei Anwendung von Dynamos unter Zugrundelegung aller massgebenden Faktoren im Verlaufe eines Betriebes richtige Berechnungen zu machen und auch der Kostenpunkt bei Anwendung von Thermosäulen lässt sich aus dem Gasverbrauche und den gemessenen Voltampères leicht feststellen.

Schwieriger und unsicherer gestaltet sich hingegen die Sache bei den Akkumulatoren und Elementen. Schon in einem früheren Aufsatze in dieser Zeitschrift*) wurde darauf hingewiesen, dass die Leistungen vieler Akkumulatoren hinter den Anpreisungen, mit denen sie von ihren Fabrikanten in reichlichstem Masse versehen werden, weit zurückbleiben; aus diesem Grunde ist es auch vielfach nicht möglich, den Wirkungswert derselben vorher numerisch zu bestimmen. Es muss hier eben Jeder selbst durch Versuche das beste und für seine Zwecke passendste System zu erproben suchen; welche Gesichtspunkte bei der Auswahl des einen oder anderen

*) Siehe diese Zeitschrift, 1894, 7, 120.

Systems massgebend sein müssen, wurde von berufener Seite bereits früher in dieser Zeitschrift ausführlich klargelegt.*)

Die galvanischen Elemente nun werden in den meisten Betrieben und Laboratorien einfach angewandt, ohne dass überhaupt Überlegungen darüber angestellt werden, ob dieselben eine billige oder eine teure Elektrizitätsquelle darstellen. Besonders in galvanoplastischen Betrieben wird auf mehreren Dezimalstellen genau berechnet, wie hoch sich der Preis des Quadratcentimeters der niedergeschlagenen Metallschicht beläuft; diese Berechnung leidet aber fast stets an dem Übelstand, dass nur der Preis des verbrauchten Elektrolyten in Betracht gezogen wird; Abnutzung, Arbeitskräfte etc. werden manchmal noch als Pauschalsumme dabei angesetzt — der Preis der verwandten Elektrizität bleibt aber meist ohne Berücksichtigung und zwar aus dem einfachen Grunde, weil sich ein grosser Teil der Konsumenten der Elektrizität nicht klar darüber ist, wie dieser Preis bei Anwendung galvanischer Batterien zu berechnen ist. Es sei daher in folgenden Zeilen eine kurze Anleitung hierzu gegeben.

Zur Berechnung kann man vom elektrochemischen Äquivalent der verbrauchten Materialien ausgeben. Diese Art der Berechnung ist jedoch aus mehreren Gründen nicht empfehlenswert. Zunächst sind bei vielen Elementen die Vorgänge im Innern derselben nicht in dem Masse aufgeklärt, als zur Anstellung von Berechnungen nötig wäre und dann sind viele der bekannten Vorgänge zu kompliziert, um ohne bedeutendere cbemische, physikalische und mathematische Kenntnisse in Münze umgerechnet zu werden. Aber abgesehen hiervon führt diese Berechnung sehr selten zu richtigen Resultaten und zwischen den theoretisch berechneten Mengen verbrauchten Materials und den wirklicb verbrauchten zeigen sich oft ganz bedeutende Differenzen.

Als Beispiel hierfür möge dienen, dass die Zinkkupferelemente der Reichstelegraphenverwaltung pro 1 Ampèrestunde theoretisch: 4,66 gr Kupfervitriol und 1,213 gr Zink,
praktisch: 37,2 gr Kupfervitriol und 27,7 gr Zink
verbrauchen.

Infolge aller dieser Umstände dürfte cs sich empfehlen, von theoretischen Berechnungen abzusehen und praktische Versuche den Kalkulationen zu Grunde zu legen. Man verfährt hierbei in der Weise, dass man ein Element derjenigen Art, die man zu benutzen gedenkt, auf seine Leistungsfähigkeit prüft.

Man beobachtet bis zur nötigen Erneuerung der Materialien resp. bei sehr lange konstanten Elementen während eines längeren Zeitraumes die Anzahl der von demselben ausgegebenen Volts und Ampères, deren Produkt die geleisteten Voltampères (Watts) ergiebt, und stellt dann teils durch Wägung, teils durch Messung (z. B. des Säureverlustes mittelst des Aräometers) den Materialverbraucb fest. Aus dem Handelspreise der verbrauchten Materialien lässt sich dann der Preis von 1 Voltampère leicht feststellen.

1 Voltampère $= \frac{1}{736}$ Pferdekraft (PK)

d. h. durch Multiplikation des Preises für 1 Voltampère mit 736 erhält man den Preis für eine Pferdekraft.

Bei dieser Berechnung ist aber noch in Betracht zu ziehen, dass vielfach die im Element entstandenen Produkte, wie z. B. Zinkvitriol, Kupfer etc. weiter verwertet werden können. Es ist also der Wert des entstandenen verwertbaren Nebenproduktes von dem des verbrauchten Materials abzuziehen.

Für Elemente, welche öftere Erneuerung, Putzen etc. bedürfen, wie z. B. Bunsenelemente, wird es sich empfehlen, auch einen Faktor für Arbeitskräfte mit in Ansatz zu bringen.

Der Preis pro Pferdestunde lässt sich leicht berechnen, wenn man die Zeit d. h. die Anzahl der Stunden, während welcher obige Beobachtungen angestellt wurden, mit in Berechnung zieht und ermittelt, wieviel Voltampères das betreffende Element pro Stunde leistete.

Zum Vergleiche der so erhaltenen praktischen Resultate seien in folgendem noch die theoretiscb ermittelten Verbrauchswerte pro Pferdestunde für zwei der bekanntesten Elemente angegeben.

Verbrauch pro Pferdestunde

Bunsen-Element.
(E. M. K. = 1,8 Volt).

Zink	0,50 kg
Schwefelsäure	0,75 „
Salpetersäure	0,69 „

Daniell-Element.
(E. M. K. = 1 Volt.)

Zink	0,91 kg
Schwefelsäure	1,34 „
Kupfervitriol	3,42

*) S. diese Zeitschrift 1894. 7. 120.

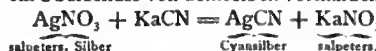
Nimmt man als Preis für 1 kg amalgamiertes Zink 80 Pf., für 1 kg Salpetersäure 37—42 Pf. und für 1 kg Schwefelsäure 7,5 Pf. an, so wird sich der Preis für eine Pferdestunde für das Daniell-Element auf nicht ganz 1 M, für das Bunsen-Element auf nicht ganz 75 Pf. stellen, wobei der Preis der verwertbaren Nebenprodukte nicht berücksichtigt ist und die Preise für die Materialien in Pauschsummen gegeben sind; bei Berechnungen für die Praxis müssen statt dieser angenommenen Durchschnittspreise natürlich die wirklichen Preise der Materialien eingesetzt werden.

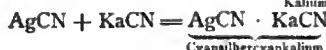
Über die Gehaltsbestimmungen von galvanischen Bädern.

Von

Dr. M. Krüger. (Fortsetzung.)

1. Die Bestimmung des freien Cyankaliums wird am einfachsten und raschesten durch Titration mit einer $^1/_{10}$ Normalsilbernitratlösung bewerkstelligt. Die Silberlösung erfährt durch das Cyankalium eine Fällung von Cyansilber, welches sich solange in Cyankalium immer wieder auflöst, als noch ein Überschuss von demselben vorhanden ist.





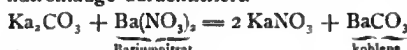
Aus den Formeln ist ersichtlich, dass 2 Mol. Cyankalium auf 1 Mol. Silbernitrat, resp. 1 Atom darin enthaltenen Silbers treffen, oder dass 130 g Cyankalium 170 g Silbernitrat resp. 108 g Silber entsprechen.

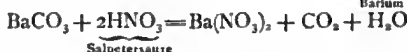
Die $^1/_{10}$ Normalsilbernitratlösung wird am einfachsten bereitet, indem man 17 g chemisch reines Silbernitrat genau abwiegt und in einem Mischcylinder zum Liter auflöst. Ein ccm dieser Silberlösung enthält 0,0108 g Silber und entspricht 0,013 g Cyankalium.

Für die Bestimmung giebt man mit Hilfe einer Pipette genau 1 ccm des Kupferbades in ein Becherglas, verdünnt mit etwa 150—200 ccm Wasser, fügt einige Tropfen Kochsalzlösung hinzu und lässt nun langsam von der Silbernitratlösung unter fortwährendem Umrühren zutropfen. Durch jeden Tropfen der Silberlösung entsteht ein weisser Niederschlag, der sich in der Flüssigkeit wieder auflöst, solange noch überschüssiges Cyankalium vorhanden ist. Wenn er sich aber nimmer auflöst, dann ist die Reaktion beendet. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung mit 13 ergiebt sich der Gehalt an freiem Cyankalium pro Liter des Bades.

Beispiel. Es wurden bis zur eintretenden Opalescenz 4,75 ccm der Silberlösung verbraucht, folglich enthielt das Bad 4,75 . 13 = 61,75 g freies Cyankalium pro Liter.

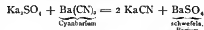
2. Die Bestimmung des kohlensauren Kaliums wird in der Weise ausgeführt, dass man eine bestimmte Menge des Kupferbades mit salpetersaurem Barium versetzt, wodurch unlösliches kohlensaures Barium ausfällt. Dieses wird abfiltriert, in überschüssiger Normalsalpetersäure aufgelöst und der Überschuss derselben mit Normalnatronlauge zurücktitriert.





Es entspricht also 1 Mol. HNO_3 $^1/_2$ Mol. Ka_2CO_3 oder 63 Gewichtsteile HNO_3 69 Gewichtsteilen Ka_2CO_3.

Für die Vornahme einer solchen Analyse aber muss vor allen Dingen das Kupferbad frei von schwefelsauren Salzen sein, weil diese ebenfalls mit Bariumnitrat einen Niederschlag ergeben, der in Bezug auf das Filtrieren unangenehme Eigenschaften besitzt. Es darf also bei der Herstellung des Kupferbades kein Kupfervitriol oder schwefligsaures Natrium verwendet worden sein. Wäre dies doch der Fall gewesen, so müsste zuvor sämtliche Schwefelsäure im Bade durch genauen Zusatz von Cyanbarium ausgefüllt werden (so dass weder Schwefelsäure noch Barium mehr vorhanden ist), bevor an die Analyse gegangen werden kann.



Die Herstellung der Normalsalpetersäure, welche im Liter 63 g reine HNO_3 enthalten muss, erfolgt genau so wie die der Normalschwefelsäure, es sei deshalb darauf der Kürze wegen verwiesen.

Zur Bestimmung des kohlensauren Kaliums werden mit der Pipette 10 ccm (event. auch 20 ccm) des — schwefelsäurefreien! — Kupferbades abgemessen, etwas mit Wasser verdünnt und mit einer 20 pCtigen Bariumnitratlösung solange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht.

Das Ganze wird nun mit aller Vorsicbt (Einfetten des Randes vom Becherglas an der Ausgussstelle) durch ein kleines Filter filtriert, sämtlicher Niederschlag mit Hilfe einer spatelförmig geschnittenen Federfahne auf dem Filter vereinigt und mit destilliertem Wasser gut ausgewaschen, bis einige ccm der ablaufenden Flüssigkeit in einem kleinen Porzellanschälchen verdampft, keine Spur eines Rückstandes mehr hinterlassen. Das Filter mit seinem Inhalt wird nun vorsichtig aus dem Trichter genommen, in ein Becherglas gebracht und eine genügende, genau abzumessende Menge Normalsalpetersäure zugegeben, so dass sich sämtliches kohlensaure Barium auflöst. Das Becherglas ist während der Auflösung mit einem Uhrglas zuzudecken, um ein Verspritzen durch die sicb entwickelnde Kohlensäure zu vermeiden. Nach vollendeter Auflösung, die man durcb gelindes Erwärmen unterstützen mag, spült man die am Uhrglas etwa hängenden Tröpfchen mit destilliertem Wasser ins Becberglas zurück, giebt zu der Flüssigkeit mehrere Tropfen Methylorangelösung, wodurch Rotfärbung eintritt und lässt nun unter Umrühren aus einer Bürette Normalnatronlauge zutropfen, bis eben die rote Färbung in gelb umschlägt. Die Differenz der Anzahl eem der Normalsalpetersäure und der Normalnatronlauge, d. h. die Menge Salpetersäure, welche eben zur Lösung des kohlensauren Bariums hinreichte, ergiebt mit 6,9 multipliziert (mit 3,45, wenn 20 ccm Kupferbad genommen wurden) die Menge kohlensauren Kaliums in Liter Bad.

Beispiel. Verwendet wurden 20 ccm des Kupferbades, das kohlensaure Barium wurde nach dem Filtrieren und Auswaschen in 10 ccm Normalsalpetersäure aufgelöst und bis zur Gelbfärbung 4,7 ccm Normalnatronlauge verbraucht. Es dienten demnach zur Lösung des kohlensauren Bariums 10—4,7 = 5,3 ccm Normalsalpetersäure, so dass die Menge des kohlensauren Kaliums 5,3 . 3,45 = 18,29 g pro Liter beträgt.

3. Zur Kupferbestimmung lässt sicb die cyankalische Lösung nicht direkt anwenden; es muss zuvor das Cyankalium und das Kupfercyanür durch Eindampfen mit Salzsäure zersetzt werden. Dabei bildet sich Kupferchlorür, welches durcb Erhitzen mit Königswasser in zur Analyse nötiges Kupferchlorid übergeführt werden muss.

Es werden genau 10 ccm des Kupferbades mit etwa 10 ccm reiner Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 in einer vorerst mit Uhrglas bedeckten Porzellanscbale erhitzt, nach beendigter Gasentwicklung vorsichtig bei abgenommenem Uhrglas bis fast zur Trockne eingedampft, dann mehrere Male mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure und etwa 2 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbad abgedampft, so zwar, dass sämtlicbe Salpetersäure entfernt wird. Der nun bleibende Rückstand wird nach dem Erkalten unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure in Wasser aufgelöst. Diese Lösung kann man dann (wie beim sauren Kupferbad angegeben) entweder titrimetrisch oder auch elektrolytisch bestimmen, im letztern Fall aber nur in ammoniakalischer Lösung, wegen des vorhandenen Kupferchlorids.

Die bei der jodometriscben Probe verbrauchte Anzahl ccm $^{1}/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung mit 6,35 resp. die durch Elektrolyse gewonnene Zahl mit 100 multipliziert, ergeben das Gewicht des Kupfers im Liter Bad.

Beispiel. 1. Von der auf 100 ccm verdünnten obigen cyanfreien Kupferlösung wurden 10 ccm herausgenommen, mit Jodkalium versetzt und 10 ccm $^{1}/_{10}$ Normalnatriumthiosulfatlösung zugegeben. Zum Zurücktitrieren wurden 8,35 ccm $^{1}/_{10}$ Normaljodlösung gebraucht, also waren 10—8,35 = 1,65 ccm Natriumthiosulfatlösung nötig gewesen. Daraus ergiebt sich ein Kupfergehalt von 1,65 . 6,35 = 10,48 g pro Liter Bad.

2. Die ganze mit Ammoniak versetzte und der Elektrolyse unterworfene Kupferchloridlösung ergab ein Gewicht an metallischem Kupfer von 0,1233 g, so dass 0,1233 . 100 = 12,33 g Kupfer im Bad enthalten waren.

Für die Regenerierung des cyankalischen Kupferbades ergiebt die Analyse die nötigen Anhaltspunkte. Bei derselben handelt es sich in erster Linie um die Entfernung des kohlensauren Kaliums resp. um die Ersetzung desselben durch Cyankalium.

Diese erfolgt am besten durch Behandeln mit einer Lösung von Cyanbarium, wodurch sich kohlensaures Barium im Bade ausscheidet und Cyankalium zurückgebildet wird.



$$Ka_2\,CO_3 + Ba(CN)_2 = 2\,Ka\,CN + Ba\,CO_3$$

Die Firma Carl Buchner & Sohn in München liefert für die Regenerierung cyankalischer Bäder eine Cyanbariumlösung, die im Kilo 205 g Cyanbarium enthält. Bedient man sich dieser Lösung, so sind pro 1 g gefundenes kohlensaures Kalium 6,7 g der Cyanbariumlösung zuzusetzen. Im Allgemeinen aber bedarf 1 g kohlensaures Kalium zur Umsetzung 1,37 g reines Cyanbarium.

Durch diese Behandlung mit Cyanbarium wird das kohlensaure Kalium, wie

schon bemerkt, in Cyankalium übergeführt und zwar entsteht aus 1 g K_2CO_3 0,942 g Cyankalium. Dieser Umstand ist im Bezug auf den durch die Analyse gefundenen Cyankaliumgehalt zu berücksichtigen. Weiter kommt aber für den Cyankaliumgehalt hinzu, dass bei der Zersetzung des cyankalischen Bades sich auch ameisensaures Kalium bildet. Dieses aber scheint das Cyankalium in gewisser Hinsicht ersetzen zu können, so dass seine Entfernung, die zudem gar nicht anginge, nicht nötig wird. Es wird durch die Thätigkeit des Bades allerdings auch in kohlensaures Kalium verwandelt, selbstverständlich aber immer wieder gebildet. Man kann nun annehmen, dass auf 1 g gebildetes kohlensaures Kalium sich 1 g Cyankalium in ameisensaures Kalium umgewandelt hat, und unter Berücksichtigung dieser Thatsache kann die Erneuerung des Cyankaliums im Bade ausgeführt werden.

Aus der Kupferbestimmung ergiebt sich, ob ein Zusatz von neuen Kupfermengen für das Bad notwendig wird. Diese Zufügung geschieht am besten in der Form von Kupfercyanürcyankalium. Zu diesem Zwecke löst man sich käufliches Kupfercyanür in der gerade genügenden Menge reiner 50 pCtiger Cyankaliumlösung auf, bestimmt den Kupfergehalt dieser Lösung durch eine Analyse wie oben angegeben und fügt dem Bade die durch Rechnung sich ergehende Menge derselben zu. Zu verwerfen ist der Zusatz von Kupfervitriol, essigsaurem Kupfer, selbst von kohlensaurem Kupfer, da hierdurch nicht nur das Bad mit schwefelsauren und essigsauren Salzen angereichert wird, welche zuletzt schädlich wirken würden, sondern auch durch Entwicklung von Cyan ein Cyanverlust entsteht. Im Falle des Kupfervitriols wäre ausserdem eine Analyse auf kohlensaures Kalium nicht mehr so leicht vorzunehmen.

Beispiel. Es wurde ein neues Bad angesetzt durch Auflösen von 200 g käuflichen Kupfercyanürs und 800 g reinen Cyankaliums und Verdünnen auf 10 Liter Flüssigkeit. Eine sofort ausgeführte Analyse desselben ergab 67 g freies Cyankalium, zu vernachlässigende Mengen kohlensaures Kalium und 12,75 g Kupfer pro Liter Bad. Nachdem das Bad einige Zeit in Verwendung gestanden hatte, ergab eine zweite Analyse 17,5 g kohlensaures Kalium, 30,2 g freies Cyankalium und 10,9 g Kupfer.

Für die Überführung des kohlensauren Kaliums in Cyankalium sind nach obigen Darlegungen 17,5 · 1,37 = 24 g reines Cyanbarium oder bei Verwendung der Buchnerschen Lösung 17,5 · 6,7 = 117 g dieser Lösung pro Liter Bad notwendig. Dabei wurden 17,5 · 0,942 = 16,49 g. Cyankalium zurückgebildet. Rechnet man nun für 1 g kohlensaures Kalium auch 1 g in ameisensaures Kalium übergegangenes Cyankalium, also in diesem Fall 17,5 g, so ergäbe sich ein Cyankaliumgehalt von 30,2 + 16,49 + 17,5 = 64,19 g. Es müssten also, um auf den ersten Gehalt an Cyankalium zu kommen, noch 67 — 64,19 = 2,81 g Cyankalium pro Liter zugesetzt werden.

Der Kupfergehalt hat von 12,75 auf 10,9, also um 1,85 g pro Liter abgenommen. Zur Ersetzung des fehlenden Kupfers verwenden wir beispielsweise eine Kupfercyanürcyankaliumlösung, welche nach der Analyse 410 g Kupfer pro Kilo enthalten möge. Die obige Menge von 1,85 g Kupfer ist aber enthalten in $\frac{1000 \cdot 1,85}{410}$ = 4,5 g dieser Lösung, so dass pro Liter Bad 4,5 g dieser Kupfercyanürcyankaliumlösung zuzusetzen sind.

Aus dem Kupfergehalte findet sich durch Multiplikation mit 1,02 die Menge des im Bad vorhandenen, an das Kupfercyanürcyankalium gebundenen Cyankaliums, hier also zu 10,9 · 1,02 = 11,12 g. Würde man diese Zahl der bei der Analyse gefundenen und der aus der Umwandlung des kohlensauren Kaliums in Cyankalium, sowie dem Aequivalent des in ameisensaures Kalium übergegangenen Cyankaliums hinzufügen, so liesse die Differenz mit der bei der Darstellung des Bades angewandten Quantität den Betrag von in andere Produkte zersetzten Cyankaliums ersehen. In diesem Falle hätten wir 64,19 + 11,12 = 75,31 g gegen 80 g Cyankalium bei der Darstellung, so dass 4,69 g dieses Salzes anderweitig zersetzt worden wären.

Das Messingbad.

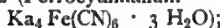
Die Messingbäder stellen, allgemein betrachtet, Gemische der cyankalischen Lösungen von Kupfercyanür und Zinkcyanid vor, welche je nach ihrer Darstellung noch eine Reihe von anderen Salzen enthalten können. Für die Analyse gilt dasselbe, was von dem cyankalischen Kupferbad gesagt ist, besonders ist bezüglich der Bestimmung des kohlensauren Kaliums die Abwesenheit der schwefelsauren Verbindungen oder die vorherige Entfernung derselben vermittelst Cyanbarium notwendig. Die Bestimmung des Kupfers kann ebenfalls nach den beim sauren und cyankalischen Kupferbad an-

gegebenen Methoden geschehen, für die elektrolytische Bestimmung muss man auch hier in ammoniakalischer Lösung arbeiten und wegen der Anwesenheit des Zinks eine Stromdichte $ND_{100} = 0,07$ Amp. anwenden.

Schwieriger gestaltet sich für den Nichtchemiker die Bestimmung des Zinks. Dieselbe muss mit einem besondern Teil der Badflüssigkeit vorgenommen werden und verlangt die vorherige Zersetzung der Cyanüre und die Entfernung des Kupfers. Sie kann dann sowohl titrimetrisch als elektrolytisch vorgenommen werden, ist jedoch immer ziemlich umständlich und erfordert grosse Sorgfalt.

Es werden 10 ccm des Messingbades in ein Porzellanschälchen gebracht und zur Zerstörung der Cyanüre, wie bei der Kupferbestimmung im cyankalischen Kupferbad angegeben, behandelt. Der Abdampfrückstand wird mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und dann mit Wasser in Lösung gebracht. Man verdünnt dieselbe nach Übergiessen in ein Becherglas und gutes Nachspülen auf ein Volumen von etwa 300 ccm und erhitzt die Lösung zum Kochen. Dann säuert man mit wenigen Tropfen Schwefelsäure an und giebt eine ziemlich konzentrierte Lösung von etwa 2 g reinem krystallisierten unterschwefligsauren Natrium hinzu. Hierdurch wird das Kupfer als schwarzes Sulfid ausgefällt, zugleich entsteht schweflige Säure, welche entweicht. Der Niederschlag wird von der Flüssigkeit, ohne davon etwas zu verschütten, abfiltriert, gut ausgewaschen (am besten mit Schwefelwasserstoffwasser, um zu verhindern, dass Kupfer ins Filtrat geht, was sich durch Dunkelfärben desselben bemerklich macht), und sodann das Filtrat mitsamt den Waschwässern bis auf ein Volumen von etwa 100 ccm eingedampft. Die Lösung enthält alles Zink und kann für die titrimetrische Bestimmung direkt benutzt werden, muss aber für die elektrolytische Bestimmung noch eine spezielle Vorbereitung erfahren.

Zur titrimetrischen Bestimmung des Zinks dient eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz (Ferrocyankalium



$$K_4 Fe(CN)_6 \cdot 3 H_2O);$$

dieses fällt das Zink als gelblich-weissen Niederschlag aus, ein Überschuss des Fällungsmittels wird mit essigsaurem Uran erkannt, mit welchem man Tüpfelproben vornimmt.

Die Ferrocyankaliumlösung wird erhalten durch Auflösen von genau 32,46 g reinem krystallisierten Blutlaugensalz zum Liter; 100 ccm dieser Lösung entsprechen dann 1 g Zink (empirische Lösung). Eine Urprüfung derselben kann mit einer genau abgewogenen Menge chemisch reinen Zinkoxyds vorgenommen werden, welches man mit Salzsäure löst.

Die Ausführung der Analyse ist dann sehr einfach. Es wird zur eingedampften kalten Zinklösung (siehe oben) unter Umrühren Ferrocyankaliumlösung zutröpfeln gelassen und auf einem mit essigsaurem Uran getränkten Filtrierpapierstreifen*) die Tüpfelreaktion von Zeit zu Zeit vorgenommen. Tritt eben Braunfärbung ein, so ist die Reaktion beendet. Die Anzahl ccm der Lösung giebt direkt in Grammen die Menge des Zinks pro Liter Lösung an.

Beispiel. Bis zum Eintreten der Braunfärbung des Uranpapiers seien, 27,1 ccm der Ferrocyankaliumlösung verbraucht worden. Dann beträgt die Menge des Zinks 27,1 g im Liter Bad.

(Forts. folgt.)

Referate.

Die elektromotorische Kraft von Legierungen in einer Volta'schen Zelle. A. P. Laurie. (Journal of the Chemical Society 1894. 50 u. 51. 1031.)

Die zur Bestimmung der E. M. K. von Legierungen in einer Volta'schen Zelle vom Verf. angewandte Methode macht derselbe an folgendem Beispiele klar.

Taucht man eine Zinkplatte und eine Kupferplatte in eine Lösung, so entsteht zwischen Zink und Kupfer eine Spannung, welche durch das Thomson'sche Elektrometer gemessen werden kann; ersetzt man die Zinkplatte durch Kupfer, so wird zwischen Kupfer und Kupfer keine Spannung entstehen. Wenn man nun innerhalb der Flüssigkeit ein kleines Zinkstück auf die Oberfläche einer der Kupferplatten auflegt, wird wiederum ungefähr die gewöhnliche E. M. K. zwischen Zink und Kupfer entstehen, und wenn man annimmt, dass das Zink, selbst wenn es in ganz kleinen Mengen vorhanden ist, durch die ganze Masse des Kupfers verteilt ist, so würde es die Kupferplatte polarisieren und es würde eine nahezu ebensolche E. M. K. entstehen, als wenn die Platte aus Zink allein bestände. Wenn hingegen das Zink eine Verbindung mit Kupfer eingegangen wäre, würde es nicht länger imstande sein, die Kupferplatte zu polarisieren, man hätte mit einem neuen Metalle zu rechnen, anstatt mit einer Mischung zweier Metalle. Wird die Menge des Zinkes in einer solchen Verbindung allmählich vermehrt, so muss man annehmen, dass ein Punkt erreicht wird, in dem das Kupfer mit Zink gesättigt ist und von welchem ab jeder weitere Zuwachs an Zink lediglich eine Mischung mit der Metallverbindung darstellt und ein plötzliches Steigen der E. M. K. bewirkt.

Verf. hat in früheren Mitteilungen gezeigt, dass

*) Schleicher & Schüll in Düren (Rheinland) fabrizieren für Tüpfelanalysen speziell geeignetes Papier.

ein solches plötzliches Steigen in der That stattfindet und dass dasselbe in dem Momente beginnt, wo die Legierung der Formel $CuZn_2$ entspricht.

Bei Kupfer-Zinnverbindungen beginnt das Steigen der E. M. K. bei der Zusammensetzung Cu_3Sn.

Bei Vergleich dieses Ergebnisses mit den Messungen des elektrischen Widerstandes durch Lodge und Roberts-Austen wird die Annahme, dass Cu_3Sn thatsächlich eine Verbindung ist, bekräftigt.

Wie bekannt, erhielt Matthiessen vier Typen von Kurven als Resultat seiner Messungen des elektrischen Widerstandes von Legierungen.

Zuerst fand er, dass in gewissen Legierungen die Leitfähigkeit der Menge jedes der vorhandenen Metalle proportional war; die Kurve war eine gerade Linie, welche die Leitfähigkeit der beiden Metalle addierte. Beim zweiten Typus der Kurven verminderte sich die Leitfähigkeit rasch bei Zugabe auch nur einer kleinen Menge des Metalles, welches die geringere Leitfähigkeit besass und die Kurve ging zuletzt in eine gerade Linie über, welche dem Metalle von geringerer Leitfähigkeit entsprach.

Bei dritten Typus der Kurven verminderte sich die Leitfähigkeit rasch bei Zugabe einer geringen Menge jedes der beiden Metalle zum anderen, so dass eine Uförmig gebogene Kurve entstand.

Eine weitere Form der Kurve wurde bei Gold-Zinnlegierungen erhalten, bei welchen bei wechselnder Zugabe der Metalle Schwankungen entstanden, so dass eine Wförmige Kurve resultierte. Matthiessen folgerte hieraus, dass die beiden Minimumpunkte und der Maximumpunkt drei verschiedene Verbindungen zwischen Gold und Zinn anzeigten.

Verf. hat bereits früher gezeigt, dass bei der Gold-Zinnlegierung bei der prozentualen Zusammensetzung AuSn eine E. M. K. entsteht, welche dem Maximalpunkte in Matthiessens' Kurve der elektrischen Leitfähigkeit entspricht und dass bei Zinn-Blei, Zinn-Cadmium, Zink-Blei, Zinn-Zink, und Blei-Cadmiumlegierungen, welche Matthiessen lediglich als Mischungen betrachtet, keine Beobachtung die Annahme der Existenz einer Verbindung rechtfertigt, da die E. M. K. in jedem Falle mit der Zugabe einer kleinen Menge des mehr positiven Metalles steigt.

Infolge dieser Übereinstimmung der Methode des Verf. mit den Resultaten, welche Matthiessen durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Legierungen erhielt, hielt es ersterer für angebracht, dieselbe auf alle Gruppen von Legierungen anzuwenden, welche in Matthiessen's Abhandlung über die elektrische Leitfähigkeit von Legierungen angeführt sind. (Trans. Roy. Soc. 1860. vol. 150, S. 161.)

Diese Legierungen können in zwei Gruppen eingeteilt werden, nämlich solche, welche bei Zuführung von 2 bis 3 pCt. des mehr positiven Metalles, plötzlich die volle diesem Metalle zukommende E. M. K. ergeben, und solche, welche eine allmählich in demselben Masse, als mehr positives Metall zugefügt wird, ansteigende E. M. K. ergeben.

In keinem Falle wurde eine derartige Schwankung bemerkt wie bei Gold-Zinn, Kupfer-Zinn und Kupfer-Zinklegierungen, so dass hierdurch Matthiessen's Schluss, dass bei diesen Legierungen, mit Ausnahme von Gold-Zinn, keine chemische Verbindung stattfindet, bestätigt wird.

Zwischen den beiden Gruppen von Legierungen besteht keine scharfe trennende Linie; auch korrespondieren die beiden Gruppen nicht genau mit den beiden Gruppen Matthiessen's.

Die angewandte Methode bestand darin, dass kleine Mengen der Legierungen von möglichst reinem Metalle hergestellt wurden. Es wurde sodann die E. M. K. der damit hergestellten Volta'schen Zellen verschiedener Konstruktion mittelst eines Thomson-schen Quadrantelektrometers gegenüber der eines Normal-Daniell gemessen.

Die zuerst angeführten Legierungen sind diejenigen, bei welchen die volle E. M. K. entsteht, sobald eine kleine Menge des positiveren Metalles zugefügt wird

Wismut und Zinn.

Die benützte Zelle bestand aus einer Lösung von Zinnchlorid um die Zinnplatte und einer gewöhnlichen Salzlösung um die Wismutplatte; die beiden Lösungen waren durch einen Pfropf Filtrierpapier in einer engen Glasröhre getrennt. Unter diesen Bedingungen ergab sich eine geringe E. M. K. von 0,07 Volt zwischen Wismut und Wismut, welche jedoch die Resultate nicht zu beeinflussen vermag. Zinn ist gegenüber Wismut positiv. Die erhaltenen elektromotorischen Kräfte waren folgende:

Zinn gegen Wismut . . . . 0,119 Volt
Legierung (Zinn 5 pCt., Wismut 95 pCt.) gegen Wismut . . . . . 0,119 „
„ (Zinn 50 pCt., Wismut 50 pCt.) gegen Wismut . . . . . . 0,119 „

Wismut und Blei.

Hier befand sich das Wismut in gewöhnlicher Salzlösung, das Blei in einer Paste von Chlorblei. Blei ist Wismut gegenüber positiv.

Blei gegen Wismut . . . . 0,139 Volt
Legierung (Blei 5 pCt., Wismut 95 pCt.) gegen Wismut . . . . . 0,134 „

Wismut und Zink.

Beide Metalle tauchen in dieselbe Salzlösung.

Zink gegen Wismut . . . . 0,782 Volt
Legierung (Zink 5 pCt., Wismut 95 pCt.) gegen Wismut . . . . . 0,758 „

Dieses Ergebnis zeigt, dass keine scharfe Trennung zwischen den Legierungen dieser Gruppen und denen der nächsten existiert.

Wismut und Gold.

Beide Metalle in Salzlösung:

Wismut gegen Gold . . . . 0,415 Volt
Legierung (Gold 95 pCt., Wismut 5 pCt.) gegen Gold . . . . . . 0,412 „

Wismut und Silber.

Wismut in gewöhnlicher Salzlösung; Silber in einer Paste von Chlorsilber. Wismut ist Silber gegenüber positiv.

Silber gegen Silber . . . . 0,036 Volt
Wismut gegen Silber . . . . 0,102 „
Legierung ($97\frac{1}{2}$ pCt. Silber, $2\frac{1}{2}$ pCt. Wismut) gegen Silber . . . 0,112 „

Gold und Silber.

Beide in gewöhnlicher Salzlösung; Silber ist gegenüber Gold positiv.

Silber gegen Gold . . . . 0,117 Volt
Legierung 95 pCt. Gold, 5 pCt. Silber) gegen Gold . . . . . . 0,119 „

Cadmium und Zink.

Beide in Salzlösung; Zink ist gegenüber Cadmium positiv.

Zink gegen Cadmium . . . . 0,239 Volt
Legierung (5 pCt. Zink, 95 pCt. Cadmium) gegen Cadmium. . . 0,216 „

Antimon und Zinn.

Beide Metalle in Salzlösung; Zinn ist gegenüber Antimon positiv.

Zinn gegen Antimon . . . . 0,211 Volt
Legierung (5 pCt. Zinn, 95 pCt. Antimon) gegen Antimon . . . 0,188 „

Die folgenden Legierungen zeigen ein Steigen der E. M. K. in dem Masse, als das mehr positive Metall an Menge zunimmt.

Die zuerst geprüften Legierungen waren solche aus Blei und Antimon; verschiedene Proben wurden in verschiedenen Volta'schen Zellen geprüft.

Antimon und Blei.

Die Legierung und das Antimon befanden sich in einer Zelle; Lösung: Chlornatrium.

			E. M. K.
I. Antimon enthaltend	4,76 pCt.	Antimonblei	0,123 Volt
„ „	9,05 „	„	0,169 „
„ „	13,4 „	„	0,182 „
„ „	16,8 „	„	0,215 „
		Antimon gegen Blei	0,246 „

Die unter II. aufgeführten Ablesungen ergaben sich mit einer neuen Serie der Legierung; die Lösung war ebenfalls Chlornatrium.

			E. M. K.
II. Antimon enthaltend	4,74 pCt.	Antimonblei	0,057 Volt
„ „	9,209 „	„	0,112 „
„ „	13,03 „	„	0,134 „
„ „	17,03 „	„	0,155 „
		Antimon gegen Blei	0,207 „

Die unter III. angeführten Ablesungen wurden mit denselben Proben der Legierung erhalten, wie die unter II., nur befand sich das Antimon in einer inneren Zelle, welche Antimonchlorid enthielt, und die Legierung in einer Aussenzelle in Chlornatriumlösung.

			E. M. K.
III. Antimon gegen Antimon			0,285 Volt
Antimon enthaltend	4,74 pCt.	Antimonblei	0,358 „
„ „	9,202 „	„	0,415 „
„ „	13,03 „	„	0,434 „
„ „	17,03 „	„	0,475 „
		Antimon gegen Blei	0,494 „

Die Ablesungen unter IV. wurden unter denselben Bedingungen, wie vorher vorgenommen, nur waren die Legierungen in der Aussenzelle in Natriumnitrat.

			E. M. K.
IV. Antimon gegen Antimon			0,259 Volt
Antimon enthaltend	4,74 pCt.	Antimonblei	0,342 „
„ „	9,209 „	„	0,386 „
„ „	13,03 „	„	0,413 „
„ „	17,03 „	„	0,415 „
		Antimon gegen Blei	0,456 „

Bei V. dieselben Bedingungen: Die Legierung in der Aussenzelle in Magnesiumsulfat.

			E. M. K.
V. Antimon gegen Antimon			0,254 Volt
Antimon enthaltend	4,74 pCt.	Antimonblei	0,2903 „
„ „	9,209 „	„	0,342 „
„ „	13,031 „	„	0,386 „
„ „	17,03 „	„	0,435 „
		Antimon gegen Blei	0,451 „

Es ist zu bemerken, dass in jeder dieser Tabellen die E. M. K. in einer stetigen Kurve wächst.

Blei und Gold.

Beide tauchen in eine Lösung von gewöhnlichem Salze. Blei ist gegenüber Gold positiv.

Blei gegen Gold . . . . 0,523 Volt
Legierung (5 pCt. Blei 95 pCt. Gold) gegen Gold . . . . 0,353 „
„ (7 pCt. Blei 93 pCt. Gold) gegen Gold . . . . 0,468 „
„ (10 pCt. Blei 90 pCt. Gold) gegen Gold . . . . 0,517 „

Blei und Silber.

Beide tauchen in eine Lösung von gewöhnlichem Salz. Blei ist gegenüber Silber positiv.

Blei gegen Silber . . . . 0,505 Volt
Legierung (Blei 5 pCt., Silber 95 pCt.) gegen Silber . . . . 0,406 „
„ (Blei 10 pCt., Silber 90 pCt.) gegen Silber . . . . 0,441 „
„ (Blei 15 pCt., Silber 85 pCt.) gegen Silber . . . . 0,486 „

Schon früher wurde gefunden, dass die E. M. K. zwischen Cadmium und Blei 0,332 Volt beträgt, während eine Legierung mit 3 pCt. Cadmium 0,264 Volt ergab. Daraus lässt sich folgern, dass diese Legierung zu der letzteren Gruppe gehört; Verf. bestimmte deshalb ihre E. M. K. wieder in einer Lösung von gewöhnlichem Salz.

Cadmium und Blei.

Cadmium ist Blei gegenüber positiv.

Cadmium gegen Blei . . . . 0,197 Volt
Legierung (5 pCt. Cadmium 95 pCt. Blei) gegen Blei . . . . 0,176 „

Es zeigt sich also ein geringes Ansteigen der E. M. K., welches aufhört, wenn man die Legierung amalgamiert, so dass dieselbe wohl der ersten Gruppe zugeteilt werden kann.

Kupfer-Silberlegierungen wurden nicht untersucht. Wie schon erwähnt, ergaben Gold-Kupfer, und Silber-Zinnlegierungen keine zufriedenstellenden Resultate. Die erhaltenen 15 Mattbiessen'sche Legierungen und Wismut-Zink umfassenden Resultate bestätigen in jedem einzelnen Falle dessen Schluss, dass in diesen Legierungen keine Metallverbindung vorliegt.

Die früheren Messungen der Gold-Zinnlegierungen wurden ebenfalls wiederholt; an Stelle der früher gebrauchten verschiedenen Lösungen wurde eine Salzlösung angewendet. Die Resultate ergaben das Vorhandensein einer allmählig ansteigenden E. M. K.; plötzliches Heisswerden der Lösung sowohl, wie ein plötzliches Ansteigen der E. M. K. zeigen den Punkt an, wo die Bildung einer Verbindung aufhört.

Gold und Zinn.

Zinn gegen Gold	0,455 Volt
Legierung (10 pCt. Zinn 90 pCt. Gold) gegen Gold	0,191 „
„ 23 pCt. Zinn gegen Gold . .	0,261 „
„ 26 „ „ „ „ . .	0,266 „
„ 28 „ „ „ „ . .	0,311 „
„ 34 „ „ „ „ . .	0,297 „
„ 36 „ „ „ „ . .	0,311 „
„ 40 „ „ „ „ . .	0,396 „
„ 50 „ „ „ „ . .	0,428 „

Über 36 pCt. entsteht also ein plötzliches Steigen der E. M. K. um fast $^1/_{10}$ Volt.

Das Resultat, welches beim Amalgamieren dieser Gold-Zinnlegierung erhalten wird, ist etwas befremdend. Sowohl bei der Kupfer-Zinnlegierung, als auch bei der Kupfer-Zinklegierung wurde die Verbindung durch Amalgamation nicht angegriffen. Aber bei Zinn-Gold wird die Verbindung durch Amalgamation zerstört; es tritt ein allmähliges Steigen der E. M. K. durch die ganze Serie der Legierungen hindurch ein.

Zinn und Gold amalgamiert.

Zinn gegen Gold . . . . 0,492 Volt
Legierung (5 pCt. Zinn 95 pCt. Gold) gegen Gold . . . . 0,270 „
„ 10 pCt. Zinn gegen Gold . 0,290 „

Legierung	23 pCt.	Zinn	gegen	Gold	.	0,280 Volt
"	26	"	"	"	" . .	0,310 "
"	34	"	"	"	" . .	0,320 "
"	36	"	"	"	" . .	0,340 "
"	40	"	"	"	" . .	0,330 "
"	50	"	"	"	" . .	0,360 "

Die erhaltenen Resultate liessen vermuten, dass man in den Verbindungen ein Metall durch ein anderes werde ersetzen können und Verf. ersetzte daher das Zinn in der Kupfer-Zinnlegierung durch Zink. Die Kupfer-Zinnlegierung enthielt 35% Zinn, d. i. etwas weniger als nötig ist, um eine Verbindung zwischen Kupfer und Zinn zu bilden und gab gegenüber Kupfer eine E. M. K. von 0,057 Volt. Es wurde dieselbe Gewichtsmenge hinzugefügt, als Kupfer in der Verbindung war und die dreifache Legierung ergab eine E. M. K. gegen Kupfer von 0,259 Volt, während Zinn gegen Kupfer 0,272 Volt, Zink gegen Kupfer 0,840 Volt und eine Legierung von gleichen Teilen Zink und Kupfer gegen Kupfer 0,098 Volt ergab. Da nun die durch die dreifache Legierung erhaltene E. M. K. mit der durch Zinn erhaltenen nahezu übereinstimmte, aber viel geringer als die durch Zink erhaltene war, so folgt, dass das Zink unter Ersetzung des Zinns mit Kupfer eine Verbindung eingegangen war.

Verf. glaubt, dass das Verhalten, warum manche Metalle Verbindungen bilden, manche nicht, vielleicht durch die Annahme gefunden werden könne, dass bei der Verbindungstemperatur der Metalle eine Dissociation stattfinde. Verf. ist ferner der Ansicht, dass durch weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand sich ein Gesetz über die Verbindung der Elemente ergeben werde. B.

Über Bildung von Ozon unter dem Einflusse von elektrischen Oscillationen. E. Wiedemann und G. C. Schmidt. (Ann. d. Phys. u. Chem. 1894. 13. 924.)

Die Verf. haben, von der Ansicht ausgehend, dass regelmässige Oscillationen von bestimmter Periode Sauerstoff in stärkerem Masse ozonisieren würden, als die von verschiedenen Forschern (Siemens, Berthelot, Shenstone und Cundall, Shenstone und Priest) angewandten unregelmässigen Schwingungen, derartige regelmässige Schwingungen auf Sauerstoff wirken lassen. Als solche Schwingungen wurden die in der Lecher'schen Drahtkombination auftretenden benutzt.

Zur Erzeugung der Elektrizität diente eine grosse 20plattige Influenzmaschine. Eine genaue Beschreibung des angewandten Apparates findet sich in Wied. Ann. 48. p. 549. 1893. Die Versuche wurden unter sorgfältigster Einhaltung derselben Bedingungen während der ganzen Versuchsreihe vorgenommen, um Schwingungen von derselben bestimmten Periode zu erhalten. Es wurden sowohl die stark gedämpften, ohne Brücke entstehenden, als auch die schwach gedämpften, bei überliegender Brücke auftretenden Schwingungen geprüft. Es ergab sich als Endresultat der Untersuchungen, dass in der That regelmässige Schwingungen von bestimmter Periode bei der Bildung von Ozon wirksamer sind, als unregelmässige. ma.

Bereitung der aktiven Masse für die Akkumulatoren Barbier. (L'Eclairage Electr. 1894. 14. 657.)

Das geschmolzene Blei fällt von dem Trichter G (Fig. 1 und 2) auf ein Rad mit Schaufeln, das um so schneller rotiert, je feiner das Pulver werden soll. Die Bleitröpfchen werden zum Teil direkt in das Wasser, zum Teil an die Wand des Behälters A geworfen, von wo sie durch das Wasser, welches aus dem Schlauche E auf sie niederfliesst, abgeschwemmt werden.

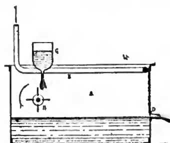


Fig. 1.

Die negativen Platten werden dadurch hergestellt, dass die Bleitröpfchen auf eine vor dem Rade B in Bewegung befindliche metallische Platte ge-

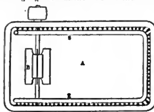


Fig. 2.

worfen werden. Die Tropfen haften, je nach der Schnelligkeit, mehr oder minder dicht auf der Platte und bilden so einen porösen Überzug, welcher den negativen Platten als Träger dienen kann. F.

Akkumulatoren Hess. (L'Eclairage Électr. 1894. 14. 658.)

Die Elektroden BB_1 (Fig. 3) bestehen aus je

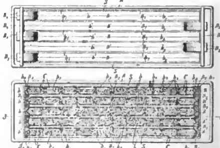


Fig. 3.

einem zentralen Kerne b aus Bleiglätte, welcher von einem Rahmen b_1 aus Blei umschlossen und in b_2 eingelassen ist; die Tragleisten B_2, welche die Pole B_1 stützt, sind durch die Banden s verbunden. Die Abschnitte b_3 und b sind ebenso, wie B_2 dem Sauerstoffe durch ein Lager von hartem Kautschuk b_5 zugänglich. b_1 ist mit Vertiefungen versehen, welche mit einem Gemische von Sand und elastischem Gummi

ausgefüllt sind und die aktive Masse tragen und porös genug sind, um den Umlauf des Elektrolyten nicht zu hindern.

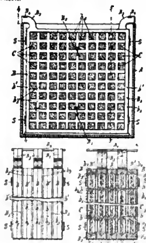


Fig. 4, 5 und 6.

Electrolyseur Caldwell. (L'Eclairage Électr. 1894. 14. 658.)

Der Trog *A* (Fig. 7) ist durch Scheidewände *B* in eine Reihe von Abteilungen geteilt für das zu elektrolysierende Salz *C* und die Elektroden *D*; die Anoden sind mit *E*, die Kathoden mit E_1 bezeichnet. Jede der Scheidewände *B* besteht aus Glasblättchen *b* von 3 mm Dicke, 257 mm Breite und 600 mm Länge, (Fig. 8) welche durch Porzellanleisten b_1 von 3 mm Dicke getrennt sind und von Falzen *F* von 13 mm Breite gehalten werdn. Die Abteilungen *C* sind mit Krystallen des zu elektrolysierenden Salzes angefüllt, z. B. mit Chlorcalcium in der Weise, dass dasselbe ein Diaphragma von 75 mm Durchmesser bildet und 610 mm hoch angefüllt wird; in dem Masse, als das Salz sich löst, füllt man bis zu dieser Höhe nach. Der obere Teil des Krystallhaufens wird durch die Abdachung *H* gehalten. Das Chlor entweicht durch *C*. Die Lösung von Chlornatrium, welche durch *H* in *A* sich erfüllt, kommt durch *I*, I_2, I_3 am Boden der Anoden- und Kathoden-Abteilungen an, welche sich durch die Öffnungen *J* und die Rohren J_1 J_2 entleeren, durch welche auch die Gase aus diesen Abteilungen entweichen.

Die Diaphragmen, welche also durch die zu elektrolysierenden Krystalle selbst gebildet werden, bieten dem Strom einen sehr geringen Widerstand.

F.

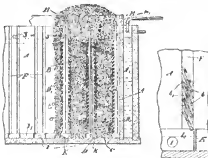


Fig. 7.



Fig. 8.

Reinigung von Zuckersäften durch Elektrizität. (L'Electricien 1894. 207. 394.)

Nach Mitteilungen über den Prozess Schollmeyer-Behm-Dammeyer, über welchen wir schon mehrfach berichtet haben*) und demnächst weitere ausführliche Mitteilungen bringen werden, erfährt das Verfahren von Javaux, Gallois und Dupont eine ausführliche Besprechung, der wir Folgendes entnehmen:

Die nach irgend einer Methode erhaltenen Säfte werden nach diesem Verfahren derartig gereinigt, dass man allen Zucker, welchen sie enthalten, in Form weissen oder raffinierten Zuckers enthält, ohne zur Behandlung mit Kohlensäure schreiten zu müssen und ohne Rückstände und Melasse zu erhalten. Das Neue und Eigenartige dieses Prozesses besteht in Folgendem:

Nachdem man den Säften Kalk oder Baryt zugefügt hat, erhitzt man dieselben auf 85 oder 90 Grad Celsius. Die so behandelten Säfte müssen leicht alkalisch sein, um eine teilweise Inversion des Zuckers zu vermeiden und um gleichzeitig eine ziemliche Menge organischer Verunreinigungen niederzuschlagen. Nach der Filtration werden die Säfte der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen und zwar in zwei Serien elektrolytischer Bottiche.

Die filtrierten Säfte fliessen in Abteilungen, welche durch poröse Diaphragmen gebildet werden. Die Abteilungen für die Säfte sind von den Abteilungen für Wasser getrennt. Die Anoden tauchen in den Zuckersaft und bestehen aus Platten von Oxyden des Mangans oder Aluminium für die erste Serie der Bottiche und aus Bleiplatten für die zweite Serie, in welche der Saft gelangt, nachdem er die erste Serie passiert hat. Die Kathoden der negativen, mit Wasser gefüllten Abteilungen, können aus Kohle, Eisen oder anderen in Alkalien unlöslichen Stoffen bestehen.

Unter der Wirkung des elektrischen Stromes werden die fremden Beimengungen zersetzt. Die frei gewordenen Säuren werden durch die Anoden aus Oxyden des Mangans oder Aluminiums gebunden, während die entsprechenden basischen Bestandteile die Diaphragmen durchdringen und in die Wasserabteilungen gelangen. Es ist sehr vorteilhaft, die Säfte erst mit Anoden aus den Oxyden des Mangans zu behandeln, weil die ersten durch den Strom in Freiheit gesetzten Säuren mit diesen Anoden vollkommen unlösliche Verbindungen bilden. Andrerseits ist das leicht zu regenerierende Blei am Schlusse des elektrolytischen Vorganges von grösserem Vorteile.

Die Verwendung von Bleielektroden beim Beginne der Elektrolyse, könnte auch bei gewissen Säften zur Entstehung von löslichen Bleisalzen Anlass geben, welche die Verunreinigungen vermehren würden und durch besondere Prozesse entfernt werden müssten. Durch fraktionierte Elektrolyse in oben beschriebener Art, werden derartige Unzukömmlichkeiten vermieden.

Die Anordnung in der Praxis möge folgendes Beispiel erläutern. Von zwei Bottichen, A und B, steht der letztere tiefer, um den Transport des Saftes von A nach B zu erleichtern. Bottich A enthält drei

*) Siehe diese Zeitschrift 1894. 4. 67, 8. 151, 8. 156 und 9. 184

Abteilungen, welche durch zwei poröse Diaphragmen (aus Porzellan oder anderem Material) gebildet werden. Die mittlere Abteilung wird mit dem schon mit Kalk oder Baryt behandeltem Safte beschickt, die beiden anderen enthalten Wasser. In die Mitte des Saftes taucht die Anode aus Oxyden des Mangans, welche unter Verwendung eines indifferenten Bindemittels, am besten Wachs und Kohle, hergestellt ist, oder aus Alnminium. Die Kathoden tauchen in die Mitte jeder Wasserabteilung. Nachdem die Elektrolyse im Bottich A beendet ist, lässt man den Saft nach B laufen, wo die Reinigung mit Hülfe von Bleianoden beendet wird. Man kann auch die Flüssigkeit in ständiger, nach der nötigen Dauer des elektrolytischen Prozesses geregelter Bewegung erhalten.

Nach Beendigung der Elektrolyse wird der Zuckersaft aus Bottich B abgelassen, dekantiert und filtriert, um ihn von dem aus organischen Rückständen und Bleisalzen bestehenden Niederschlag zu trennen. Enthält der Saft noch Spuren löslicher Bleisalze, so kann man diese durch Zugabe von Phosphorsäure bis zur schwach sauren Reaktion entfernen. Bleiphosphat setzt sich ab und überschüssige Phosphorsäure wird durch Zugabe von Kalk niedergeschlagen. Nach Filtration wird der Saft konzentriert und die Fabrikation geht ihren gewöhnlichen Gang weiter.

A.

Über elektrische Kupfergewinnung in den Vereinigten Staaten von Nordamerika. C. A. Hering. (Berg- und Hüttenm.-Ztg. 1894. 49. 431.)

Bisher galt das Lakekupfer, abgesehen von einzelnen nur in geringen Mengen auf den Markt kommenden anderen Kupfern, als unübertreffliches Feinkupfer, das besonders für feine Legierungen und als fast unersetzlich für elektrische Anlagen Verwendung fand. Seitdem jedoch den Kupferwerken der Bessemerprozess zu Hülfe kam, ist es allen Kupferwerken ermöglicht, aus den unreinsten Erzen ein absolut reines Kupfer darzustellen. Das Elektrolytkupfer wurde dem Lakekupfer sogar für Legierungszwecke vorgezogen.

Die grossen Kupferminen des Westens der Vereinigten Staaten sind in beständiger Vergrösserung ihrer elektrolytischen Anlagen begriffen. Während vor drei Jahren die Jahreserzeugung an Elektrolytkupfer bereits rund 20000 t und im Jahre 1893 schon rund 40000 t betrug, wird dieselbe im laufenden Jahre wohl über 60000 t betragen und danach rapid wachsen, weil riesige Anlagen sich auf mehreren Werken im Bau befinden. Von den dem Verf. bekannten Werken sollen eine Jahreskapazität haben von:

7800 t Kupfer	die Balbach Smelting and Refining Co Newark N. J.
6600 „ „	„ Boston and Montana Consolidated Copper and Silver Mining Co zu Great Falls, Mont.
1800 „ „	„ Chicago Copper Refining Co; Blue Island Ill.
1320 „ „	„ Lewisohn Brothers; Pawtucket R. I.
360 „ „	„ Omaha and Grant Smelting Works in Omaha, Nebr.
720 „ „	„ St. Louis Smelting and Refining Co.; Cheltenham, Mass.
1200 „ „	„ Electric Copper Co.; Ansonia, Conn.
360 „ „	„ Pennsylvania Salt Manufacturing Co.; Philadelphia, Penn.
14400 „ „	„ Baltimore Copper Smelting and Rolling Co. in Baltimore, Md.
3600 „ „	„ Baltimore Refining Co.; Baltimore, Md.
38160 t Kupfer	
38160 t Kupfer Übertrag	
4800 „ „	die Bridgeport Copper Co. in Bridgeport, Conn.
18250 „ „	„ Anaconda Electrolytic Refining Co. in Anaconda Mass.
61210 t Kupfer.	

Ausser diesen Werken bestehen noch mehrere andere, deren Erzeugung nicht bekannt ist.

Bei der elektrolytischen Kupfergewinnung haben sich bereits schon mehrere mehr oder weniger von einander verschiedene Methoden herausgebildet.

Bei dem sogen. Multipleprozess ist eine grössere Anzahl von Anoden und Kathoden in senkrechter Stellung alternierend in den Zellen eingehängt; man hat meist eine Kathode mehr als Anoden in einer Zelle.

Bei dem Smithprozess fehlen die Kathoden ganz, die Anoden sind horizontal angeordnet. Durch den Strom wird das Kupfer auf der unteren Seite der Anoden gelöst und auf der oberen Seite der darunter liegenden Platte niedergeschlagen. Ein dazwischen befindliches wollenes Filter nimmt Gold, Silber und sonstige unlösliche Stoffe auf.

Der Haydenprozess ist dem vorgehenden analog und unterscheidet sich von demselben nur dadurch, dass die Anoden senkrecht stehen und sich zwischen denselben keine Filter befinden.

Der Thofernprozess unterscheidet sich vom Multipleprozess nur in einigen Änderungen der Anordnung und Handhabung. Man verwendet bei demselben auf dem Anakondawerke Bäder von 12 engl. Fuss Länge bei 3 Fuss Weite und Tiefe. In einer Reihe befinden sich 5 Bäder, und je 12 Bäder bilden ein System. Jedes System ist mit einem Strome von 60 Volts und 1000 Ampères beschickt. Zur Erzeugung des Stromes dient ein Edison-Generator. In grossem Unterschiede von den meisten Werken Europas, auf welchen nur ein Strom von zwei Ampère pro Quadratfuss zur Anwendung gelangt, benützt man auf den Werken in Amerika einen Strom bis zu 10 Amp. pro Quadratfuss; die hiermit erzielten Resultate sollen sehr gute sein. Die Spannung soll $1^1/_3$ Volt betragen.

Was die Kosten der Elektrolyse anbetrifft, so sollen dieselben auf den Anakondawerken 0,6 c. pr. lb., d. i. 55,6 Mark für 1000 kg betragen.

Zur elektrolytischen Gewinnung von Kupfer nach dem Höpfnerschen Verfahren. Edmund Jensch. (Chem. Ztg. 1894. 97. 1906.)

Die Schwarzenberger Hütte im sächsischen Erzgebirge arbeitete vom August 1891 bis Ende März 1892 nach dem Höpfnerschen Patente. Über die Erfahrungen hierbei macht Verf. folgende Mitteilungen.

Als Elektrolyt diente statt einer Lösung von Kupferchlorür in Kochsalzlösung eine solche in Calciumchlorid. Verarbeitet wurden die verschiedenartigsten geschwefelten Erze und Schmelzprodukte, u. A. Anaconda-Matte mit 62,5 pCt. Cu, 11,55 pCt. Fe, 0,39 pCt. Pb, 19,2 pCt. S und 0,22 pCt. SiO_2, 980 g Ag in 1000 kg Erz; Kupfersteine mit 38 bis 60 pCt. Cu, 22—36 pCt. Fe und etwa 40 g Ag in 1000 kg; Kupferglanz von 19,8—44,0 pCt. Cu und 24—25 g Ag in 1000 kg.

In erster Linie jedoch sollte das Höpfnersche Verfahren zur Verarbeitung kupferarmer Erze mit 3—4 pCt. Gehalt an Kupfer dienen, wie der Kupferkies führenden Magnet- und Schwefelkiese aus den Sulitjelma-Gruben von Nord-Norwegen. Es wurden jedoch auf der Schwarzenberger Hütte nur die gehaltreichsten Sulitjelmakiese verarbeitet mit 9,51 pCt. und 12,25 pCt. Kupfer im Erz.

Die Erze wurden zunächst fein gemahlen, dann in um ihre Längsaxe drehbaren hölzernen Trommeln von 900—6600 Liter Inhalt ausgelaugt. Als Träger des Lösungsmittels für Kupfersulfür, des Kupferchlorides, diente, wie schon eingangs erwähnt, Calciumchlorid:



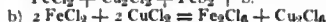
$$Cu_2S + 2\,CuCl_2 = 2\,Cu_2Cl_2 + S.$$

Es tritt jedoch auch eine Lösung des Eisens bei der Einwirkung heisser Kupferchloridlösung ein und es erfolgen hierdurch nachstehende Umsetzungen:





I. a) $Fe_2S_3 + 2\,CuCl_2 = FeS,\ FeS_2 + 2\,CuCl_2 = FeCl_2 + Cu_2Cl_2 + FeS_2 + S.$



b) $2\,FeCl_2 + 2\,CuCl_2 = Fe_2Cl_6 + Cu_2Cl_6.$



II. $FeS_2 + 2\,CuCl_2 = FeCl_2 + Cu_2Cl_2 + S_2.$

Die Extraktionslauge musste daher einen höheren Gehalt an Kupferchlorid besitzen, als zur Lösung des Kupfersulfürs allein nötig war.

Während hochprozentige Erze sich durch 3- bis 4 maliges Auslaugen fast vollständig extrahieren liessen, gelang bei Sulitjelmakiesen die Auslaugung bei 10—12 maliger Wiederholung des „Trommelns" zumeist unvollkommen. Der Grund hierfür lag teils in dem hohen Eisengehalt des Erzes, teils im Mangel eines Abdampfofens, um die durch Wasseranziehung des Chlorcalcims und durch den Erhitzungsdampf verdünnten Laugen zu konzentrieren. Weitere Schwierigkeiten lagen in dem, jedoch zuletzt überwundenen, Undichtwerden der Holztrommeln (Metalltrommeln konnten infolge der Halogensalzlaugen nicht benutzt werden) und der Corrosion der Pumpenmembranen durch die 40—50° warmen Laugen.

In den Bädern befand sich zwischen Kathoden- und Anodenraum ein Diaphragma von beiderseitig in Juteleinwand gehülltem Pergamentpapier. Als Kathoden dienten dünne Kupferbleche von 0,25 qm Fläche, als Anoden paraffinierte Kohlenstäbe. Auch verkupferte Kohlenstäbe wurden angewandt, doch gelangten die Versuche nicht zum Abschluss. In den einzelnen Bädern wechselte die tägliche Ausbeute an Kupfer zwischen 50—89 pCt. der theoretischen Menge. Diese Erscheinung rührte davon her, dass wegen Schadhaftwerdens des Diaphragmas, wohl mit infolge der Bildung freien Chlores, die Anoden- und Kathodenflüssigkeit sich vermischt hatten. Warzige Erhöhungen an Kupferplatten erzeugten, wenn sie sich ablösten, Kurzschlüsse und bewirkten das Wachsen baumartiger Gebilde, welche die Membranen zerrissen.

Das Auftreten freien Chlores wurde dann beobachtet, wenn der durch die Laugen geleitete Luftstrom längere Unterbrechung erlitt, oder die Spannung 1 Volt überschritt. E. S.

Stromstärkemesser für fortdauernde Ströme. (System Grassot). **E. Ducretet** und **L. Lejeune.** (Elektrotechniker 1894. 16. 374.)

Der Apparat beruht auf einfachem Prinzip. Ein Silberdraht f (Fig. 9) von gleichmässiger Dicke ruht mit seinem unteren, in eine konische Spitze auslaufendem Ende auf einer Glasfläche a, welche in eine Lösung von Natronsilber taucht; das obere Ende dieses Drahtes trägt ein kleines Gewicht, welches den Draht stets gegen die Glasfläche presst. Leitet man nun durch den Draht, oder durch einen Teil desselben den elektrischen Strom, und zwar in der Weise, dass derselbe durch eine metallische Schleiffeder S bei m eintritt und durch eine in die Natronlösung tauchende Silberelektrode e austritt, so wird die in der Lösung befindliche Drahtspitze zersetzt und so der Draht nach und nach abgenützt und zwar proportional der Stromstärke des durchgehenden Stromes. Es lässt sich durch Messen dieser Abnützung die Menge der Ampèrestunden ermitteln, welche den Silberdraht durchliefen. Zur Messung der Abnützung dieses Drahtes dient nun folgende Einrichtung:

Der Silberdraht f befindet sich in einem Glasrohre, welches weit genug ist, um ein kleines Gewicht p aufnehmen zu können und so den Draht stets gegen die Glasfläche a zu pressen; eine Metallfeder S drückt zu gleicher Zeit den Draht gegen eine an der Seite sich befindende Rolle g von bestimmtem Durchmesser. In seiner Fallbewegung bringt der Draht die Rolle in eine drehende Bewegung. Ein auf der Rollenaxe befestigter Zeiger giebt auf einem besonders eingeteilten Zifferblatte die Stärke des den Apparat durchlaufenden Stromes direkt in Ampèrestunden an.

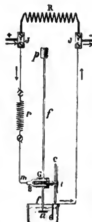


Fig. 9.



Fig. 10.

Im Falle nur sehr schwache Ströme vorliegen, z. B. 0,3 Ampère, kann es vorkommen, dass der Apparat zu stocken scheint; es ist jedoch dieses Zögern kein wirkliches, sondern nur ein scheinbares und lässt sich auf zwei Ursachen zurückführen. Erstens kann die Spitze des Silberdrahtes durch irgend einen Stoss abgestumpft worden sein, so dass in diesem Falle der Zeiger mit einem Male vorwärts schreitet; derselbe wird jedoch in der folgenden Periode so lange stehen bleiben, bis sich seine Spitze unter dem Einflusse der zersetzenden Natronlösung von selbst wieder geformt hat, ohne dass der Draht verkürzt wurde. In der That heben sich diese beiden Phänomene gegenseitig auf, denn die Abnützung des Drahtes durch Zersetzung steht im genauen Verhältnis zur Zahl der den Apparat durchlaufenden Ampèrestunden. Zweitens kann es noch vorkommen, dass sich die Spitze des Drahtes unter dem Einfluss des Stromes unregelmässig formt. In diesem Falle wird ein stossweises Arbeiten des Apparates eintreten. Aus denselben Gründen wie im ersten Falle ist auch hier ein Irrtum vollständig ausgeschlossen.

In der Praxis lässt man den Apparat nur von einem bestimmten Bruchteile der Strommenge durchlaufen; zu diesem Zwecke schaltet man zwischen den beiden Drahtklemmen J und J^1 einen schwachen Widerstand R und in der Ableitung einen starken Widerstand r ein. Der Widerstand der elektrolytischen Lösung ist gleich Null, man kann daher annehmen, dass sich der Strom in den beiden Leit-

ungen in umgekehrtem Verhältnisse zu den Widerständen *R* und *r* verteilt.

Auf diese Weise wird eine zu rasche Abnutzung des Drahtes verhindert und es ist nur eine monatliche Kontrolle des Apparates nötig. Das Silber findet sich vollständig auf der Elektrode *e* wieder.

Der Apparat ist in einem Holzkasten so angebracht, dass alle seine Organe unzugänglich sind. (Fig. 10.) Schleiffedern stellen gute Kontakte her und kann man den Apparat mit der grössten Leichtigkeit herausziehen, denselben sogar gegen einen andern auswechseln, ohne irgend einen Bestandteil abnehmen zu müssen.

Als Vorteile dieses Stromstärkemessers werden angegeben:

„Die Unveränderlichkeit des Apparates, da er nicht einen Bestandteil hat, welcher unter dem Einfluss des Temperaturwechsels einer Formveränderung unterworfen wäre; die sichere Inbewegungsetzung selbst bei einer Lampe; vollständiger Ruhestand, solange der Apparat von keinem Strome durchlaufen ist; vollständige Abwesenheit von elektrischen Funken; vollständig geräuschloser Gang, und geringer Anschaffungspreis." M. Kr.

Reduktion des Aluminiums durch Kohle im elektrischen Ofen. H. Moissan. (L'Électricien 1894. 208. 410.)

Das bisher als vollkommen unreduzierbar betrachtete Aluminiumoxyd hat diese Eigenschaft nicht, wie folgende Versuche zeigen.

Wenn man vollkommen durchsichtige Krystalle von Korund in einem Schiffchen in der Mitte eines Rohres aus Kohle in den elektrischen Ofen einbringt, und den Apparat mit Hilfe eines Stromes von 1200 Ampères und 80 Volt erhitzt, so verflüchtigt sich das Aluminium in einigen Minuten. Das Schiffchen, vollkommen mit Graphit bedeckt, enthält keine Spur Asche, und auf jeder Seite der Rohre kann man einen krystallinischen Filz von Graphit und Aluminium absondern, um welchen herum sich Schichten von 2—3 mm Durchmesser, die aus metallischem Aluminium bestehen, befinden.

Man kann den Versuch so abändern, dass man die Kohlenröhre an einem Ende schliesst und so in den elektrischen Ofen einsetzt, dass der geschlossene Teil der stärksten Hitze ausgesetzt ist. Die angewandte Röhre war 0,40 Meter lang und hatte 40 mm innere Weite. Man bringt auf den Boden dieses Apparates 100 gr Thonerde und erhitzt 15 Minuten lang mit einem Strome von 300 Ampères und 95 Volt. Am Schlusse des Versuches finden sich Niederschläge am Ende der Röhre, welche aus weisser Thonerde bestehen.

Im Inneren der Röhre hingegen findet sich ein Posten geschmolzenen Aluminiums, welches ein anderes Aussehen hat. Der Teil, welcher der höchsten Temperatur ausgesetzt war, ist mit Graphit bedeckt, welcher durch Kondensation des die Röhre erfüllenden Kohlendampfes entsteht. An der Wand bemerkt man kleine weisse oder schwach gelbliche Tröpfchen, welche aus einem Gemische von Aluminium und dem Carbide dieses Metalles bestehen.

Die Reaktion wird noch deutlicher, wenn man unter denselben Bedingungen ein inniges Gemenge von Thonerde und Stärkemehl erhitzt. Durch die Zersetzung des letzteren entsteht die zur Reduktion nötige Kohle.

Durch eine Erhitzung von achtzehn Minuten Dauer (300 Ampères und 65 Volt) erhielt man eine gewisse Menge Aluminium, welches Blättchen des schon früher beschriebenen*) Carbids C_3Al_4 einschloss.

Der Versuch wurde vier mal wiederholt und das Ergebnis war immer dasselbe und jedesmal war auch das erkaltete Gemenge mit Graphit bedeckt, welcher durch die Kondensation des Kohlendampfes entstand.

Eine weitere in Tiegeln bei etwas höherer Temperatur ausgeführte Serie von Versuchen hat gezeigt, dass die Thonerde geschmolzen und in einem Kohlentiegel in flüssigem Zustande erhalten werden kann, ohne dass eine Reduktion eintritt.

Während einer mittelst einer an einem Ende geschlossenen Röhre ausgeführten Reduktion ereignete es sich, dass das andere Ende des Cylinders durch einen Pfropf aus Thonerde und Kohle verstopft wurde. Dieser Versuch, welcher nicht so lange fortgesetzt wurde, als die vorhergehenden, da ein Kurzschluss eintrat, ergab im erhitzten Teile einen Filz von Graphit und sehr dünnen hexagonalen Krystallen, welche irisierten und vollkommen aus Aluminiumoxyd bestanden. Die Röhre enthielt keine Spur metallischen Aluminiums. Das Entstehen dieses Gemisches von Korund und krystallisiertem Graphit, hat gezeigt, dass der leicht entstehende Dampf der Thonerde und der Dampf der Kohle sich berühren können, ohne dass Aluminium entsteht.

Es ist eine viel höhere Temperatur nötig, wenn der Kohlendampf den Dampf der Thonerde reduzieren soll.

Im Ganzen geht aus den Versuchen hervor, dass im elektrischen Ofen flüssige Thonerde von Kohle nicht reduziert wird, dass aber hingegen diese Reduktion eintritt, wenn die Dämpfe dieser beiden Körper auf eine sehr hohe Temperatur erhitzt werden. In diesem Falle verliert die Thonerde ihren Sauerstoff und bildet Aluminium, welches sich teilweise kaburiert. F.

Über die Verdampfung des Kohlenstoffes. H. Moissan. (L'Électricien 1894. 204. 346.)

Die Resultate der Arbeiten über diesen Gegenstand, welche sich auf einen Zeitraum von zwei Jahren erstreckten, sind die folgenden:

Eine Bildung von Kohlenstoffdampf konnte bisher nur im elektrischen Lichtbogen festgestellt werden, und zwar entweder durch Spektralanalyse oder durch die Synthese des Acetylens nach Berthelot. Ausserhalb des Lichtbogens lässt sich jedoch die Existenz dieses Dampfes ebenfalls zeigen, und zwar auf folgende Weise:

Wenn man ein Rohr aus Kohle von einem inneren Durchmesser von ca. 1 cm in einen elektrischen Schmelzofen bringt, und dasselbe durch einen starken Strom (2000 Ampères und 80 Volts) erhitzt, so sieht man das Innere des Rohres sich rasch mit einer leichten, schwammigen, schwarzen Masse anfüllen, welche durch die Kondensation des Kohlenstoffdampfes entsteht.

Noch deutlicher sichtbar wird dieser Dampf, wenn man in die Mitte dieses stark erhitzten Kohlenrohres in einem Schiffchen krystallisiertes Silicium bringt. Man sieht das Silicium schmelzen, dann sieden, und schliesslich steigen Dämpfe auf, welche mit den Kohlenstoffdämpfen, welche sich vom oberen Teile der Röhre niedersenken, vereinigen. Es bildet sich zwischen dem Schiffchen und der Röhre ein Netz von feinen Nadeln aus Silicium-Kohlenstoff. Diese letztere krystallisierte und durchscheinende Verbindung hat sich durch direkte Vereinigung der beiden Dämpfe gebildet. Es gelingt demnach auch ausserhalb des elektrischen Lichtbogens, in der hohen Hitze des elektrischen Ofens den Kohlenstoff zu verdampfen. Es ist interessant, zu untersuchen, wie

*) Siehe diese Zeitschrift 1894. 6. 175.

dieser Dampf entsteht. Im allgemeinen geht ein Körper aus dem festen erst in den flüssigen Zustand über, hernach erst, wenn die Temperatur genügend hoch gestiegen ist, wird er gasförmig. Zeigt nun die Kohle dasselbe Verhalten, oder macht sie eine Ausnahme von der allgemeinen Regel? Dies ergiebt sich aus folgenden Experimenten.

In das Innere des mit Hülfe eines Lichtbogens von 1200 Ampère und 80 Volt erhitzten elektrischen Ofens wurde ein kleiner Tiegel aus möglichst reiner Kohle gestellt, in welchen der massive Deckel ziemlich tief hereinragt. Dieser kleine Tiegel befand sich auf einer Scheibe von Kohle, welche mit einem Bette von gepresster Magnesia umgeben war. Die Erhitzung dauerte zehn Minuten und die Hitze war derartig stark, dass einige hundert Gramm Kalk und Magnesia sich verflüchtigten.

Nach dem Erkalten schloss der Deckel nicht mehr am Tiegel an und die ganze Masse war in Graphit verwandelt, aber die beiderseitigen Oberflächen waren nicht geschmolzen.

Als darauf ein Kohlenschiffchen in eine Röhre von derselben Substanz gesteckt und mittelst des Lichtbogens erhitzt wurde, schmolz auch dieses nicht.

Bei Anwendung eines Bogens von 1000 Ampères und 80 bis 90 Volt, ereignet es sich oft, dass die obere Partie der Röhre, welche am meisten der Hitze des Bogens ausgesetzt ist, Löcher bekommt, ohne dass die Ränder der letzteren nach dem Erkalten irgend eine Spur von Schmelzung aufweisen.

Zuckerkohle wurde in einem geschlossenen Tiegel mit Hilfe eines Bogens von 1000 Ampère und 70 Volt erhitzt; die Zuckerkohle behielt ihre Gestalt; sie behält sogar die Hohlräume, durch welche der Wasserstoff im Momente ihrer Bildung entweicht. Hingegen ist sie vollkommen in Graphit umgewandelt; die pulverisierte Masse zeigte unter dem Mikroskope bei schwacher Vergrösserung keine Spur von Schmelzung.

Das gleiche Resultat ergaben Graphit, Holzkohle, gereinigte und mit Chlor behandelte Knochenkohle. Untersucht man nun die aus Kohle hergestellten und zu diesen Versuchen verwendeten Elektroden, welche aus möglichst reinem Material gemacht sind, so sieht man, dass die Enden abgerundet und vollkommen in Graphit umgewandelt sind, aber auch sie zeigen keine Spur geschmolzenen Materiales. Mit einem Strome von 2200 Ampères und 70 Volt erstreckt sich die Umwandlung der Elektroden von 0,05 m Durchmesser auf eine Länge von 15 cm.

Die Analyse des Graphites von der Aussenfläche der Elektrode ergab:

Kohlenstoff	99,63	%
Wasserstoff	0,03	%
Asche	0,039	%

Es ist zu bemerken, dass es sehr wesentlich ist, ob die angewandte Kohle Verunreinigungen enthält, wie Metalloxyde, Cilicium oder Borsäure. Die Borsäure bildet hierbei ein krystallisiertes Kohlenstoffborid von der Formel Bo_6C. Dies Kohlenstoffborid*) kann sich mit überschüssiger Kohle vereinigen und Körper von geschmolzenem und abgerundetem Ansehen bilden, welche sehr hart sind, oder nicht aus reiner Kohle bestehen. Ebenso bilden Metalle krystallinische Verbindungen.

Es folgt demnach aus diesen Versuchen, dass die Kohle vom festen in den gasförmigen Zustand übergeht, ohne erst flüssig zu werden.

Die Kondensation des Dampfes wurde auf verschiedene Weise erzielt.

1. Durch Destillation: Der dampfförmige Kohlenstoff bildet, wie schon vorher erwähnt, in der Kohlenröhre einen schwarzen Niederschlag von Graphit.

2. Kondensation durch einen kalten Körper: Wendet man hierzu eine von kaltem Wasser durchflossene Kupferröhre an, so erhält man auf der Oberfläche einen schwarzen Niederschlag, der in der Kälte mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt wurde. Dieser Niederschlag enthält kleine Mengen Silicium und andere Verunreinigungen, aber er besteht in der Hauptsache aus Kohlenstoff in Form kleiner Kryställchen, welche ganz den Charakter des Graphits zeigen.

3. Kondensation bei entsprechend hoher Temperatur. Lässt man den Lichtbogen, wie das bei allen diesen Versuchen geschah, im Ofen unter Hinzufügen von Ätzkalk — um die Bildung von CO_2 zu vermeiden — wirken, so erhält man hauptsächlich am positiven Pole schwammförmigen Kohlenstoff, welcher von dem im Lichtbogen sich verflüchtigenden Metalloid herrührt.

Dieser Kohlenstoff, dessen Oberfläche mehr oder weniger abgerundet ist, zeigt unter dem Mikroskop ebenfalls keine Spur von Schmelzung. Sein spezifisches Gewicht ist 2,10. Die Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	99,61	99,84	99,90
Wasserstoff	0,018	0,030	0,031
Asche	0,023	0,018	0,017

Dieser Kohlenstoff zeigt alle Eigenschaften des Graphites und verbrennt im Sauerstoff nur bei sehr hoher Temperatur.

Es folgt daraus, dass bei allen diesen Kondensationsmethoden stets Graphit sich bildet.

Diese Versuche lassen sich auch an einer Glühlampe veranschaulichen. Nach einiger Zeit, welche zwischen 500 bis 900 Brennstunden schwankt, bildet sich innen auf der Glasbirne ein leichter schwarzer Schleier, welcher stärker wird und bald die Lampe unbrauchbar macht. Bei starkem Strome brennt der Faden an einem Punkte durch und giebt gleichzeitig mit einem Male denselben Schleier, welcher gleichförmig das Innere der Glocke überzieht. Sammelt man diesen Niederschlag in einem mit Wasser gefüllten Glase und unterwirft ihn der mikroskopischen Untersuchung, so findet man sehr kleine Krystalle von Kohlenstoffsilicium, Krystalle von Silicium, wie sie beim Schmelzverfahren des Silbers von Marsden erhalten wurden und hauptsächlich Anhäufungen von schwarzer Farbe. Diese letzteren zeigen selbst bei starker Vergrösserung keine Spur von Krystallisation. Zu erwähnen ist noch, dass auf dem Wasser ein dünnes Häutchen schwimmt, welches unter dem Mikroskope eine kastanienbraune Farbe zeigt. Bei Behandlung des in der Lampe enthaltenen Niederschlages mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali wurde derselbe nicht zersetzt; erst bei zwölfstündigem Erhitzen auf 60° und nach dem Waschen und Dekantieren zeigte sich eine Masse, welche aus kleinen Krystallen bestand. Diese und noch einige andere angestellte Versuche liessen schliessen, dass der auf den Glasbirnen sich bildende Überzug in der Hauptsache aus Graphit besteht. Auch das feine Häutchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit besteht aus Graphit.

Auch die Enden des plötzlich durchgebrannten Kohlenfadens zeigen keine Spur einer Schmelzung, sondern bestehen aus borstenförmigen Krystallen von Graphit.

Aus allen diesen Versuchen lässt sich schliessen, dass sowohl im luftleeren Raume, wie bei gewöhnlichem Drucke der Kohlenstoff aus dem festen Zustande in den gasförmigen mit Übergehung des flüssigen Zustandes übergeht. Er gleicht hierin dem Arsen.

*) Siehe diese Zeitschrift. 1894. 3. 51.

Wenn gasförmiger Kohlenstoff in feste Form übergeht, bildet sich stets Graphit.

Verf. ist der Ansicht, dass Kohlenstoff auch in den flüssigen Zustand übergeführt werden kann, jedoch wohl nur bei höherem Druck. F.

Über die Temperatur des elektrischen Lichtbogens. J. Violle. (L'Électricien. 1894. 208. 411.)

Nach Angabe Moissan's scheint sich die Temperatur des elektrischen Lichtbogens mit der Intensität des Stromes zu vermehren. Die Versuche des Verf. scheinen diese Angabe zu bestätigen. Derselbe hat mit Stromstärken von 1000 bis 1200 Ampères gearbeitet.

Die mit Einhaltung der nötigen Vorsichtsmassregeln genommenen Photographien zeigten, dass der Glanz des positiven Kohlenkraters bei 1000 oder 1200 Ampères noch derselbe war, wie bei 10 Ampères.

Der Glanz der Spektren des Bogens hingegen ändert sich von einem Augenblicke zum andern und manche Streifen erhellen sich in gewissen Momenten in der ganzen Ausdehnung des Spektrums. Die Erleuchtung ist um so lebhafter, als der Strom stärker wird. F.

Akkumulatoren, System Michel Pisca. (L'Électricien 1894. 208. 409.)

Die Leistungsfähigkeit eines Akkumulators hängt hauptsächlich von der Oberfläche der angewandten aktiven Masse ab und die Dicke der Platten hat keinen Einfluss auf dieselbe. Die chemischen Vorgänge bei der Ladung und Entladung spielen sich auf einer sehr dünnen Schichte ab, die viel dünner ist, als die Dicke selbst der schmälsten Platten. Man könnte demnach, um eine möglichst hohe Leistungsfähigkeit zu erzielen, Platten von sehr geringer Masse anwenden; dies ist aber in der Praxis nicht angängig, und zwar aus zwei Gründen:

1. Wegen des Verziehens der Platten, welches man nur dadurch hindern kann, dass man ihnen eine genügende Dicke giebt, und welches durch die bedeutenden Drehwirkungen, denen die Platten unterworfen werden, hervorgebracht wird.

2. Wegen des Verbrauches der Platten, welcher eine gewisse Dicke derselben bedingt, wenn der Akkumulator eine einigermassen lange Dauer haben soll.

Es ist noch zu bemerken, dass das Verziehen und der Verbrauch der Platten hauptsächlich an den positiven Platten stattfindet, an den negativen in weniger starkem Masse auftritt. Man muss deshalb den positiven Platten eine bedeutende Masse und möglichste Homogenität geben. Was die negativen Platten anbetrifft, so hat die Erfahrung bewiesen, dass sie fast gar keine Tendenz, sich zu verziehen, haben und dass ihr Verbrauch kaum merkbar ist. Infolgedessen genügt es, ihnen die gerade notwendige Dicke zu geben, um das Maximum der Leistungsfähigkeit und genügende Festigkeit zu erreichen.

Von diesen Erwägungen ausgehend, hat Pisca Akkumulatoren konstruiert mit sehr starken, auf ihrer Oberfläche gefurchten, sehr homogenen und symmetrischen positiven Platten, während die negativen relativ dünn sind. Für eine gegebene Leistung haben dieselben ein bestimmtes Durchschnittsgewicht. Die aktive Masse ist aus sehr reinen Bleioxyden hergestellt, eine unumgängliche Bestimmung, um gute Resultate zu erhalten.

Die Verwendung von Doppelplatten in den Akkumulatoren Pisca gestattet es, die Lötungen bei der Verbindung zu vermeiden und erleichtert das Montieren der Batterien; da die Platten auf jeder Seite vom Rande des Glasgefässes getragen werden, konnte man die inneren Tragleisten, welche oft eine Quelle der Zerstörung sind, vermeiden; die Stützen aus Porzellan, welche dazu dienen, die Platten zu isolieren und zwischen ihnen einen regelmässigen Zwischenraum zu erhalten, sind eine sehr gute und einfache Vorrichtung. (Nähere Angaben über die Leistung selbst fehlen. D. Ref.) ma.

Kupfer-Zink-Akkumulatoren. Dr. O. Schmidt. Vortrag im Elektrotechnischen Verein München. (Elektrot. Ztschr. 1895. 1. 21.)

Die nach dem Prinzipe des Lalande- und Chaperon-Elementes gebauten Akkumulatoren enthalten als Flüssigkeit mit Zinkoxyd gesättigte Kalilauge, als positive Elektrode ein Gewebe von Kupferdrähten, welches schwammiges, fein verteiltes Kupfer enthält, als negative Elektrode ein Eisendrahtgewebe. Die Flüssigkeit ist mit einer Ölschicht bedeckt, um den Zutritt der Kohlensäure der Luft zu hindern.

Bei der Ladung, wobei, um ein Lösen des Kupferoxydes zu vermeiden, die Elemente auf 30° erwärmt werden müssen und die Spannung pro Element nicht über 1 Volt steigen darf, schlägt sich auf der negativen Elektrode Zink nieder, an der positiven wird Sauerstoff frei, der mit Kupfer Kupferoxyd bildet. Auf der negativen Elektrode etwa niedergeschlagenes Kupfer kann durch Umladung entfernt werden.

Die Spannung dieser Akkumulatoren beträgt 0,75 Volt, die Kapazität 300 Ampère-Stunden für die normale Type, das Gewicht (für 1000 Volt-Ampère-Stunden ca. 60 kg) ist ungefähr die Hälfte desjenigen von Bleiakkumulatoren, der Nutzeffekt beträgt etwa 60 % an Volt-Ampère-Stunden.

Die Akkumulatoren können mit jeder beliebigen Stromstärke geladen werden und zeigen ausserordentlich geringe Abnutzung.

Die Patentinhaberin (Akkumulatorenfabrik A. G. Hagen in W.) wird zwei Versuchsstrecken (in Hagen und Wien) in Betrieb setzen, welche mit Bleiakkumulatoren nicht zu überwindende Steigungen aufweisen.

Die elektrolytische Produktion von Ätznatron und Chlor. (Electricity 1894. 24. 287.)

Nach Ansicht des ungenannten Verfassers schweben die bestbewährten Prozesse zu Herstellung von Ätznatron und Soda in Gefahr durch den neuen Prozess, welcher von H. Y. Castner, Direktor der Aluminium-Company, Oldbury, geschaffen wurde, verdrängt zu werden. Unter Hinweis auf unsere früheren Mitteilungen*) geben wir nachstehend die Hauptmomente der Veröffentlichung über das Verfahren wieder.

Das Wesentliche des neuen Verfahrens ist die Verwendung eines beweglichen Quecksilberkörpers, welcher die Produkte der Elektrolyse trennt und durch seine Bewegung die Stelle eines Diaphragmas einnimmt, indem das durch die elektrische Wirkung gebildete Amalgam gleich nach seiner Entstehung elektrisch zersetzt wird.

Der Gebrauch von Quecksilber als Kathode ist eine alte Idee, welche bisher schon mehrfach angewendet wurde, aber aus dem Grunde ohne Erfolg, weil bisher immer sehr grosse Mengen nötig waren, um verhältnismässig geringe Menge Ätznatron zu erhalten.

Castner's Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass nur eine ganz geringe Menge Quecksilber gebraucht wird. Die angewandten Zellen, jede in drei Abteilungen geteilt, können kontinuierlich geschüttelt

*) Siehe diese Zeitschrift 1894. I. 157.

oder geneigt werden, so dass das Quecksilber von Seite zu Seite fliessen kann. Zwei äussere Abteilungen enthalten die Chloralkalilösung und die Kohlenanoden, während die mittlere Abteilung eine Eisenkathode und die kaustische Lösung enthält. Die Salzlösung zirkuliert kontinuierlich durch die äusseren Abteilungen, wo sie elektrolysiert wird, und kehrt dann zu Saturatoren zurück, wo sie wieder mit Salz beschickt wird. Die Produkte sind Chlor und Natrium. Das letztere bildet mit Quecksilber ein Amalgam. Der Prozess ist kontinuierlich und die elektrische Wirkung beträgt 88,90 pCt. Hypochlorite entstehen nicht, die Lösung, welche den Elektrolyten bildet und fortbringt, ist in kontinuierlichem Gebrauch und die elektromotorische Kraft, welche für jede Zelle erforderlich ist, ist gering, was auf der Nichtakkumulation des Natriums, sowie darauf, dass die Elektroden auch in Kontakt gebracht sind, beruht. Das Verfahren wird jetzt seit 6 Wochen in Oldbury ausgeführt. Jede Zelle von 6 Fuss Länge, 3 Fuss Breite und 6 Zoll Tiefe zersetzt täglich 56½ lbs. Salz und 38½ lbs. Natronhydrat und 34½ lbs. Chlor. Die gewonnenen Lösungen von Alkalihydrat enthalten 20 pCt. Natronhydrat und liefern beim direkten Verdampfen ein festes Natronhydrat von 99,5 pCt. Reinheit, während das Chlorgas 95—97 pCt. Chlor und den Rest Wasserstoff enthält. Die Zellen, in welcher der Prozess vorgenommen wird, werden automatisch bewegt und erfordern wenig oder gar keine Aufsicht. Die Aluminium-Company hat in Oldbury eine Anlage von 30 Zellen errichtet für eine tägliche Ausbeute von 1,200 lbs. an reinem Natronhydrat und von 1,000 lbs. an Chlor.

Nicht abspringender Zinküberzug auf Eisendraht. (El. Anz. 1894. 95. 1711 n. Metallarbeiter)

Der so mannigfach zu den verschiedensten Zwecken in der Industrie angewandte verzinkte Eisendraht leidet an dem Übelstande, dass die Haftbarkeit des Zinkes meist keine sehr grosse ist, sondern dass dasselbe besonders beim Biegen abspringt; an den entblössten Stellen rostet dann der Draht.

Um fest haftende Überzüge zu erzielen, empfiehlt es sich, den Draht vor dem Verzinken mit einem Überzuge aus Nickel oder einem anderen Metalle zu versehen. Um rentabel zu arbeiten, ist es nötig, das Nickelbad mit der Verzinkungspfanne in Verbindung zu bringen, und zwar wird die Einrichtung am praktischsten in folgender Weise ausgeführt: Es wird in einem grossen Wasserbehälter eine Anzahl Haspeln angebracht, auf welche die zu verzinkenden Drahtringe zu liegen kommen und zwar soviel Haspeln, als Drähte gleichzeitig behandelt werden sollen. Es folgt sodann ein Bad mit Nickellösung, hierauf ein Wasserbad zum Abspülen, dann ein Behälter mit Chlorzinkammoniumlösung und hier anschliessend die Pfanne mit dem flüssigen Zinkmetall. Hinter diese Pfanne kommt noch ein Behälter mit heissem Wasser und dann wiederum eine entsprechende Anzahl von Haspeln, um die fertigen Drähte aufzuwickeln.

Die gut gereinigten Drahtringe werden auf die Haspeln im ersten Wasserbehälter gelegt. Um die Frische des Eisens zu bewahren, setzt man dem Wasser etwas Schwefelsäure oder Zitronensäure zu. An jeder Seite des Nickelbades befindet sich eine Anodenstange, woran teils Nickelanoden, teils aber, um einer zu grossen Konzentration des Bades vorzubeugen, Kohlenanoden hängen. Da nämlich die ganzen Wände des Badbehälters mit Anoden behängt sein müssen und die zu vernickelnden Objekte nur geringen Durchmesser besitzen, so würde bei Benutzung von nur Nickelanoden von den Anoden aus viel mehr Metall in Lösung gehen, als von den Drähten fortgeführt würde. Der Warenpol kann in der Weise mit dem Draht in Verbindung gebracht werden, dass eine Kupferplatte mit einer Anzahl von Löchern versehen und die Platte an dem einen Kopfende des Behälters befestigt wird. Die Löcher können von doppelt so grossem Durchmesser als der Draht sein; es ist jedoch durch eine angenietete und festgelötete Feder von hartem Messingbleche dafür Sorge zu tragen, dass der Draht stets an die Metallwand angedrückt wird, so dass keine Unterbrechung des Kontaktes eintritt. Die Kupferplatte, die als Kathode dient, ist mit der Stromquelle direkt verbunden.

Das Nickelbad wird in folgender Weise bereitet: 6 kg schwefelsaures Nickeloxydul-Ammon und 1 kg schwefelsaures Ammoniak werden in 100 Liter Wasser gelöst und die Lösung einige Stunden lang gekocht. Es wird sodann so lange kohlensaures Ammoniak zugesetzt, bis die Lösung ganz schwach alkalisch reagiert. Ist die Lösung zu stark alkalisch, so fügt man Zitronensäure zu.

Zur Bereitung der Chlorzinkammoniumlösung werden Zinkabfälle in Salzsäure bis zur Sättigung gelöst, der Bodensatz durch Abgiessen der Lösung entfernt und der letzteren noch so viel Salmiak zugesetzt, als sich darin zu lösen vermag. In den nassen Bädern laufen die Drähte auf Porzellanrollen, die am Kopfende des Bades in passender Höhe sich befinden. Ausserdem wird quer durch die Mitte des Bades eine mit vielen Einschnitten versehene Leiste in der Weise befestigt, dass das eine Ende bis zur Mitte der Badflüssigkeit reicht, während das andere Ende an die Oberfläche des Bades tritt. Diese Vorrichtung hat den Zweck, die einzelnen Drähte in einer gewissen Entfernung von einander zu halten, zum Zwecke einer gleichmässigen Verteilung des Stromes auf dieselben.

Statt der Vernickelung kann man auch eine Verzinkung der Drähte auf nassem Wege vornehmen. Die Einrichtung bleibt dieselbe, nur tritt an Stelle des Nickelbades ein Zinkbad, das auf folgende Weise hergestellt werden kann.

5 bis 6 kg Zinkvitriol werden in Wasser gelöst, das Metall durch Zusatz von Natronlauge gefüllt und der Niederschlag nach dem Auswaschen durch weiteren Zusatz von Natronlauge wieder gelöst. Zur Verbesserung des Bades kann man auf 100 Liter desselben noch 1 kg Cyankalium zusetzen.

Wenn die Drähte sämtliche Bäder durchlaufen haben, so kann man dieselben vor dem Aufwickeln noch durch ein Zieheisen von passender Grösse gehen lassen, wodurch sie, besonders unter Mitbenützung von Seifenwasser, Glätte erhalten.

M. Kr.

Einfluss der Elektricität auf das Rübenwachstum. (Chemiker-Ztg. Repertorium (n. Sucr. indigène) 1894. 44. 645.)

Versuche in Pont à Mareq wurden nach Angabe des ungenannten Verfassers in der Weise angestellt, dass Zink- und Kupferplatten in je 2 m Entfernung in den Boden eingesenkt und oberirdisch durch einen isolierten Draht verbunden wurden. Die auf derartigen Feldern gewachsenen Rüben sollen den gewöhnlichen Rüben an Saftdichte und Zuckergehalt beträchtlich überlegen gewesen sein. (Erinnert entschieden an die „elektrischen Gichtketten" etc.! Im Übrigen ist dies nicht der erste Versuch dieser Art. Anm. d. Ref.)

Polsucher. Ducretet und **Lejeune.** (Elektrotechniker. 1894. 13. 351.)

Der Apparat hat den Zweck, die Richtung zu bestimmen, nach welcher ein elektrischer Strom den

Schliessungsbogen durchläuft. Insbesondere wird derselbe in allen elektrolytischen Fabriken und Betrieben, wo es sich ja oft darum handelt, rasch die Pole oder die Art der Elektroden zu bestimmen, von Nutzen sein. Derselbe ist in bequemer Form als Taschenapparat konstruiert, so dass er jederzeit im Bedarfsfalle zu Hand sein kann.

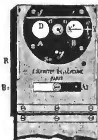


Fig. 11.

Er besteht im Wesentlichen aus einem Modelle horizontaler astatischer Nadeln, auf welche der Erdmagnetismus fast keinen Einfluss hat. Der Richtmagnet *Ai* (Fig. 11) genügt, um das Nadelpaar in einer bestimmten Richtung festzuhalten, welche auch die Stellung des Apparates zum magnetischen Meridian sei.

Auf die, die Nadeln tragende metallische Scheibe *D* ist eine solche aus Papier geklebt, auf der sich die Zeichen + und — und ein roter Strich X' befinden (Fig. 11 und 12).

Vermittelst einer Arretierung wird der Apparat beim Schliessen des Deckels zum Stillstande gebracht. Die Empfindlichkeit des Apparates ist eine grosse. Beim Gebrauche desselben verfährt man folgendermassen:

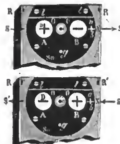


Fig. 12.

1. Wenn die Möglichkeit gegeben ist, Kontakte anzubringen, oder wenn man Leitungsdrähte hat, welche von irgend einer elektrischen Quelle kommen, z. B. einer Batterie, einer Dynamomaschine, oder von Akkumulatoren, so bringt man die beiden Leitungsdrähte einen Augenblick lang mit den beiden Metallstreifen *R R'* in Verbindung, (zwei Höhlungen dienen dazu, diesen Augenblickskontakt herzustellen) im selben Momente erscheinen in den Öffnungen *O* und *O'* die Zeichen + und —, oder — und +, je nach der Richtung *S* oder ⟶ oder *S'* ⟵ (Fig. 12) und zeigen so die Seite, wo sich diese Zeichen befinden, bezüglich der Stromrichtung, an.

Im Apparat ist der innere Leitungswiderstand zwischen *R* und *R'* gleich 500 Ohm, diese Leitung kann daher von den allerschwächsten Strömen und, während eines Augenblickes, auch von Strömen bis zu 110 Volt durchlaufen werden.

2. Wenn die Enden der zu untersuchenden Stromleiter nicht verfügbar sind, so genügt es, diese Drähte über den Apparat zu legen, und zwar in der Richtung des auf der Platte *S O* befindlichen Striches *t t'*, der elektrische Strom wird noch auf die Magnetnadeln einwirken, und in derselben Weise, wie oben, durch die in den Öffnungen erscheinenden Zeichen + und —, die Richtung des Stromes anzeigen. (Fig. 12.)

3. Die Richtung sehr schwacher Ströme wird von dem Polsucher auch noch durch die Abweichung des roten Striches X' vom festen Striche + X, nach *A* oder *B* hin, angezeigt. (Die Einstellung des roten Striches X' dem festen Striche X gegenüber, wird sehr leicht durch eine schwache Drehung des Richtmagnetes *Ai* bewerkstelligt, (Fig. 11). Wenn daher der rote Strich gegen *a* abweicht, so befindet sich der Pol + auf der Seite, wo *A* auf *S O* graviert ist, weicht er jedoch gegen *b* ab, so befindet sich der + Pol auf der Seite von *B*.

Galvanisch vergoldetes Steingut. Dr. R. König. (Dingler's polyt. Journal. 1895. 2. 48.)

Zur Herstellung von galvanischer Vergoldung auf glasiertem Steingut werden die Gegenstände zuerst mit den Mustern für das galvanische Gold auf dem Wege des bekannten Druck- und Umdruckverfahrens bedruckt und zwar mittelst eines metallischen (sogen. „galvanischen") Firnisses. Bei dem darauf erfolgenden Brennen in der Muffel verbrennen die Öle und Harze und es hinterbleibt auf der Glasur eine feine mechanische Schichte, so dass die zu vergoldenden Stellen leitend werden. Das Stück wird hierauf in das Goldbad eingehängt und das Gold schlägt sich bei vorsichtiger Bemessung der Zeit in einer Schicht von entsprechender Dicke nieder und erscheint nach dem Ausheben, Abspülen und sanftem Abreiben glänzend und glatt. Diese Art der Vergoldung soll namentlich auf Farbglasuren einen sehr guten Eindruck machen. *β.*

Patent-Besprechungen.

Schaltungsweise zur Ladung von Sammelbatterien in Mehrleiteranlagen. Siemens & Halske in Berlin. D. R. P. 77159.

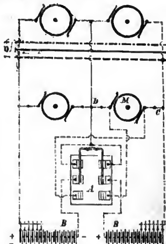


Fig. 13.

Die Erfindung bezieht sich auf solche Anlagen, deren Einzelgruppen Sammelbatterien enthalten; dieselbe hat den Zweck, eine Vereinfachung der Ladung dieser Gruppenbatterien herbeizuführen und die Lad-

ung in ihrer Regelung von den in den einzelnen Gruppen herrschenden Spannungen unabhängig zu machen. Dazu unterbricht man im Gegensatz zu dem in Patent No. 62432 beschriebenen Verfahren vor der Ladung sämtliche Verbindungen der Sammler mit dem oder mit den neutralen Leitern. Es werden alsdann die Gruppenbatterien wieder in Reihe geschaltet, und in ihren Stromkreis wird eine Zusatzmaschine eingefügt. Die Sammler werden mit Hilfe der Zusatzmaschine nun in bekannter Weise von den zwei Hauptleitern aus gleichzeitig geladen.

Die Figur stellt die Schaltung während der Entladung der Batterien *BB* dar. Zum Zweck der Ladung wird der Hebel des Schalters *A* nach unten umgeschlagen, wodurch die Batterien, wie oben angegeben, mit der Zusatzmaschine *M* in Reihe geschaltet werden. Die Ausschalter *D* und *C* sind vorher zu öffnen.

Regelungsvorrichtung an Elektrizitätszählern. Joseph Edmondson und Joseph Oulton in Bradford, Grafschaft York, England. D. R. P. 77553.

Um den Gang von Pendel- bezw. Unruhewerken, wenn dieselben paarweise bei Elektrizitätszählern angewendet werden, gleichmässiger zu gestalten während der Zeit, in welcher der Strom nicht wirkt, dient ein starres, federnd aufgehängtes Kuppelschild. In der Figur 14 ist dasselbe für Pendel dargestellt und zwar besteht es aus dem Träger *c*, an dessen

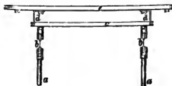


Fig. 14.

Enden die Pendel *a* hängen. Die Stange *c* wird selbst durch Federn *d* getragen, welche ihrerseits an der am Gehäuse des Zählers befindlichen Stange *c* befestigt sind. *b* sind die üblichen Pendelaufhängungsfedern.

Form zum Giessen von Gittern für Elektrizitätssammler. Kölner Akkumulatorenwerke, Gottfr. Hagen in Kalk b. Köln a/Rh. D. R. P. 77492.

Bei dieser Form zum Giessen von Gittern für Elektrizitätssammler sind die einzelnen Formplatten *F*

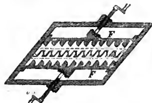


Fig. 15.

unter einem zur Grundfläche schiefen Winkel ineinander gepasst, so dass es leicht ist, dieselben nach dem Gusse von einander zu trennen.

Bleichverfahren mittelst künstlicher Ozonnebel und schwacher Chlorbleichsalzlösungen. Siemens & Halske in Berlin und Otto Keferstein sen. und Otto Keferstein jr. in Firma Greiffenberger Bleich- und Appretur-Anstalt in Greiffenberg i/Schl. D. R. P. 77117.

Nach diesem Verfahren wird der Bleicheffekt des Ozons in Verbindung mit Chlorbleichsalzlösungen dadurch erhöht, dass die zu bleichenden Waaren vorher mit schwachen Lösungen von Ammoniak, Ammoniak-Terpentinöl-Emulsionen, Terpentinöl, Ammoniakharzseifen oder ammoniakalischem Indigo getränkt werden, oder dass die Garne mit den Ozonnebeln behandelt werden, welche bei Berührung des Ozons mit den Dämpfen von Ammoniak, Ammoniak-Terpentinöl-Emulsionen oder Terpentinöl entstehen. Es scheint, dass bei dieser Ozonbleiche grössere Mengen Salze, wie salpetrigsaures und salpetersaures Ammonium, sowie Oxydationsprodukte von Terpentinöl entstehen, von welchen eine günstige Beeinflussung des Bleicheffektes vermutet wird.

Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von kaustischem Alkali. Clinde Theodore James Vautin in London. D. R. P. 78001.

Ein Alkalisalz wird im geschmolzenen Zustande über einem als Kathode dienenden, von einem Flammofenherd *A* aufgenommenen Blei- oder Zinnbad der Elektrolyse unterworfen. Es bildet sich hierdurch eine Legierung des Alkalimetalles mit dem Blei bezw. Zinn, welche nach einem mit dem Flammenofenherd kommunizierenden Hilfskessel *N* überfliesst. Dieselbe wird, um das Alkalimetall als Hydrat abzuscheiden, mit Wasserdampf behandelt. Es kann auch in abgeänderter Weise die Alkalimetalllegierung von Zeit zu Zeit auf dem Flammofenherd in ein Wasserbad

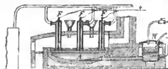


Fig. 16.

abgelassen werden, indem zugleich das verbrauchte Blei bezw. Zinn aus einem besonderen, mit dem Herd in Verbindung stehenden Kessel wieder ersetzt wird. Die als Anoden dienenden Kohlenstäbe *F* sind von Behältern aus feuerfestem Thon umgeben, welche dieselben gegen die Einwirkung der oberhalb der Salzschicht hinziehenden Rostflammen schützen und die entwickelten Gase ableiten sollen.

Elektrizitätszähler als Ladungs- und Entladungszeiger bei Akkumulatoren. L. Schröder in Hagen i/W. D. R. P. 78299.

Dieser Vorwärts- und Rückwärtsgang gestattende Elektrizitätszähler besitzt einen Zeiger *ac*, welcher auf der Zeigerwelle nur durch Reibung festgehalten, sonst aber frei drehbar ist. Sobald nun die Ladung einen bestimmten Betrag erreicht hat, hält ein Anschlagstift *g* bezw. *f* den Zeiger fest. Es ist hierdurch ermöglicht, an dem Stande des Zeigers den jeweiligen Ladungszustand eines Akkumulators in Bruchteilen seiner Kapazität unabhängig von etwa vorausgegangenen Überladungen zu erkennen. Hierzu kann noch ein zweiter Zeiger *bc* treten, welcher ebenfalls in einer bestimmten Stellung durch eine

Sperrvorrichtung *mn* festgehalten wird. Sobald eine bestimmte obere oder untere Ladungsgrenze erreicht ist, wird diese Sperrung ausgelöst und zwar durch Stift *s* des ersten Zeigers. Es zeigt alsdann der zweite Zeiger *bc* den Betrag der Überladung, bezw.

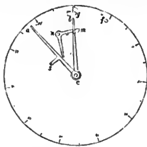


Fig. 17.

der unterhalb der normalen Grenze fortgesetzten Entladung an. Die Vorrichtung kann noch mit einem Signal- bezw. Registrierapparat oder mit beiden verbunden werden.

Trennung von Nickel und Kobalt durch Elektrolyse. Georg Vortmann in Wien. D. R. P. 78236.

Nickel und Kobalt werden leicht und sicher durch Elektrolyse ihrer neutralen, mit schwefelsaurem Alkali oder Erdkali versetzten Sulfatlösungen mit oder ohne Zusatz von Chloriden dadurch getrennt, dass die Stromrichtung von Zeit zu Zeit umgekehrt wird, wodurch das an der Kathode abgeschiedene Kobalthydroxydul zu Kobalthydroxyd oxydiert wird, während das gleichfalls abgeschiedene Nickelhydroxydul wieder in Lösung geht.

Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Kupfertrommeln mit Versteifungsrippen. Elmores German & Austro-Hungarian Metal Company in London und Paul Ernst Preschlin in Schladern a. d. Sieg. D. R. P. 77745.

Es wird zunächst auf dem als Kathode dienenden, mit ringsumlaufenden Vertiefungen versehenen Dorn, der aus leicht schmelzbarer Masse besteht, ein Kupfer-

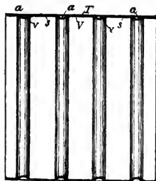


Fig. 18.

mantel *V* niedergeschlagen (Fig. 18 und 19). Hierauf werden die Vertiefungen *v* mit einer isolierenden Masse ausgefüllt. Nach dem Leitendmachen derselben



Fig. 19.

wird von neuem Metall niedergeschlagen, wodurch die mit dem Versteifungsmantel *V* festverbundene Trommel *T* erzeugt wird.

Ferrosilicium-Anode. C. Höpfner in Frankfurt a. M. D. R. P. 77881. Zusatz zum Patente 68748.

Diese Anoden bestehen nur an ihrer wirksamen Oberfläche aus Ferrosilicium, nicht aber, wie nach Patent 68748 durch ihre ganze Masse hindurch. Als wirksame Unterlage dient ein leitendes Material (Kohle oder Eisen).

Zur Herstellung einer derartigen Anode kann man eine Kieselsäureschmelze bei einer Temperatur, welche derjenigen des schmelzenden Eisens nahe liegt, der Wirkung des elektrischen Stromes aussetzen, wobei als Anode ein Kohlenstab, als Kathode ein Eisenstab benutzt wird. Es erhält alsdann der Eisenstab einen siliciumhaltigen, den elektrischen Strom gut leitenden Überzug.

Vorrichtung an Elektrizitätszählern, die auf der Gangdifferenz von Uhr- und Laufwerken beruhen, zur Vermeidung unrichtiger Angaben. H. Aron in Berlin. D. R. P. 77521. Zusatz zum Patente 77225.

An Stelle der Wechselräder bei der mechanischen Umschaltevorrichtung des Hauptpatentes werden hier zwei Differentialwerke *kMim* und *cNln* angewendet. Von diesen beiden Differentialwerken treibt das erste, von der Planetenradachse des die

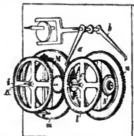


Fig. 20.

Differenz der Uhrwerke angebenden Differentialwerkes in Drehung versetzt, die Kronräder des anderen in verschiedenem Sinne an, während gleichzeitig ein von der periodisch wirkenden Umschaltevorrichtung gesteuerter Hebel *a* bezw. *b* abwechselnd das eine oder andere Kronrad *l* bezw. *n* des zweiten Differenzialwerkes arretiert.

Verfahren zur Darstellung von Amidophenolderivaten durch elektrolytische Reduktion von aromatischen Nitroaminen. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Elberfeld. D. R. P. 78829. Zusatz zu Patent 75260.

Das Verfahren des Hauptpatentes No. 75260*) lässt sich auch auf die Nitroamine der Bensolreihe anwenden, indem man diese an Stelle der Nitrokohlen-

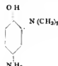
*) Siehe diese Zeitschr. 1894, S. 93.

wasserstoffe der elektrolytischen Reduktion unterwirft. Es entstehen hier ebenfalls intermediär Hydroxylaminderivate, welche sich sofort in Amidophenolderivate umlagern.

10 k m-Nitroanilin werden nach diesem Verfahren in 100 k konzentrierter Schwefelsäure gelöst und der Elektrolyse in schon früher*) beschriebener Weise unterworfen und zwar so lange, bis kein Nitroanilin mehr nachgewiesen werden kann. Es scheidet sich das entstandene o-p-Diamidophenol beim Stehen im kühlen Raume in Krystallen ab und wird über Asbest abfiltriert.

Aus o-Nitro-p-Toluidin entsteht ebenso wie aus p-Nitro-o-Toluidin ein und dasselbe Diamidokresol. Dasselbe wurde schon früher nach dem Verfahren des Hauptpatentes aus m-Dinitrotolnol erhalten.

Es findet in manchen Fällen keine Abscheidung eines festen Sulfates statt. 15 k m-Nitrodimethylanilin werden dann in 150 k konzentrierter Schwefelsäure gelöst und so lange der Reduktion auf dem Wege der Elektrolyse ausgesetzt, bis auf Zugabe von Alkali zu einer mit Wasser versetzten Probe die roten Krystalle des Nitroamins sich nicht mehr ausscheiden. Es wird dann in 200 l Wasser eingegossen und mit Kalk, kohlensaurem Kalk, Baryum oder Blei neutralisiert. Das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat liefert beim Eindampfen das Chlorhydrat eines Dimethyldiamidophenols:



Dasselbe stellt, aus Salzsäure krystallisiert, schwach rötlich gefärbte Krystalle dar, die mit Eisenchlorid eine intensiv rote Färbung geben. Der Körper ist daran zu erkennen, dass er ein bei 175° schmelzendes Diacetyl- und ein bei 214° schmelzendes Dibenroylderivat liefert.

Die Reaktion mit anderen Nitroaminen verläuft in analoger Weise. (Ztschr. f. ang. Ch. 1895. I. 24.)

Herstellung teilweise emaillierter, teilweise galvanoplattierter Metallgeschirre. Alois Albert in Wien. D. R. P. 78132.

Die Metallgeschirre werden nach diesem Verfahren nach dem Auftragen des Emails an denjenigen Stellen, welche galvanoplattiert werden sollen, mit einem aus Bleiemail (zusammengesetzt aus Mennige, Borax und Soda) bestehenden Überzug versehen.

Dieser Überzug schützt das Metall vor dem Oxydieren und kann nach dem Einbrennen des Emails als spröde gewordener Belag leicht entfernt werden; die dadurch frei gelegten Metallflächen werden sodann galvanisch überzogen.

Elektrolytisches Verfahren. Farsham Maxwell Lyle in London. D. R. P. 77907; Zusatz zum Patente 74530.**)

Bei dem elektrolytischen Verfahren nach Patent 74530 würde sich in den Zellen Luft befinden; durch den Sauerstoff derselben würde das in der Zelle befindliche flüssige Chlorblei in Bleioxchlorid umgewandelt. Infolge des Umstandes, dass das schmelzende Oxyd bei niedrigerer Spannung als das Chlorid Zersetzung erleidet, wäre die Folge eine Vergeudung von Kraft, da zur Erzeugung von Sauerstoff ebenso viele Ampères nötig wären, als zur Herstellung der doppelten Gewichtsmenge Chlor. Um daher die schädliche atmosphärische Luft aus den Zersetzungszellen zu entfernen, wird ein anderes Gas und zwar hauptsächlich Chlor angewendet; es kann jedoch auch Stickstoff benutzt werden, da beide Gase sich sowohl der Kohle als auch dem Chlorblei gegenüber indifferent verhalten.

Es werden sämtliche Zellen mit einander durch Röhren verbunden; die Röhre der letzten Zelle taucht in Wasser.

Der elektrolytische Prozess wird sodann in der ersten Zelle eingeleitet. Es bildet sich Chlor, welches durch das Rohr in die nächste Zelle übergeht und diese anfüllend, die Luft aus derselben vertreibt, welche, ebenso wie das Chlor durch die Röhren, in die nächstfolgenden Zellen gelangt. Erst wenn sämtliche Zersetzungszellen mit Chlor angefüllt sind, wird das Chlorblei in denselben geschmolzen und der Strom eingeleitet.

Einbau der Zellen elektrischer Sammler. W. A. Boese in Berlin. Oesterr.-ungar. Privilegium vom 27. Juni 1894.

Die Erfindung soll bezwecken, die Zellen einer elektrischen Sammelbatterie in einem sie umschliessenden Kasten so einzubauen, dass Erschütterungen, denen die Batterie auf längeren Eisenbahn-, Trambahnoder überhaupt Wagenfahrten, auf Schiffen u. s. w. ausgesetzt ist, die Verbindung der Zellen unter einander nicht zu lösen vermögen.

Der neue Einbau besteht darin, dass die Zellen *B* (die z. B. aus Glas bestehen können) in einem Kasten *A* von beliebiger Höhe angeordnet und dann mit einer Masse umgossen werden, die nach dem Erkalten fest wird, aber in sich doch eine gewisse Elasticität besitzt.

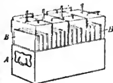


Fig. 21.

Diese Masse füllt die Zwischenräume zwischen den Zellen und den Kastenwänden, ebenso wie diejenigen zwischen je zwei Zellen aus; auch kann die Masse den Boden des Kastens bedecken; statt dessen kann aber auch eine Filzplatte auf den Kastenboden gelegt werden.

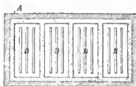


Fig. 22.

Zum Umgiessen der Akkumulatorzellen werden angewandt:

1. Harzige Körper, wie: gemeines Fichtenharz, Terpentin, Kolophonium, Damarmastix, Elemi, Schellak, Kopal.

2. Asphaltartige Körper wie: natürlich vorkommender Asphalt, künstliche Asphalte (Pecharten), Steinkohlentheer — Asphalt, Braunkohlenpech, Torfpech, Schusterpech, Schiffspech.

*) Siehe diese Zeitschr. 1894, 5. 93.
**) Siehe diese Zeitschr. 1894. 4. 69.

3. Wachsartige Körper, wie: Bienenwachs, Walrat, Stearin.

4. Paraffin.

5. Gemische der sub 1—4 angegebenen Stoffe.

Fig. 21 zeigt einen Akkumulator, dessen Zellen *B* in den Kasten *A* auf die beschriebene Art eingebaut sind;

Fig. 22 ist ein Horizontalschnitt und

Fig. 23 ein Querschnitt durch die Batterie.

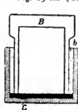


Fig. 23.

Die erstarrte Masse *b*, welche die Zellen *B* unverrückbar fest einbettet, besitzt aber genügend Elastizität, um das Zerspringen der Glaswände der Zelle zu verhüten, welches eintreten würde, wenn die Zellen in eine harte Masse wie Metall oder Stein starr eingebaut wären.

Kommt einmal durch Stoss oder dergl. ein Bruch vor, so verhütet die Masse *b*, welche die Zellen dicht umschliesst, dass ein Ausfliessen des Elektrolyts stattfindet, so dass die Funktion der Batterie durch das Zerspringen einer Zelle nicht unterbrochen wird.

Verfahren zur Herstellung von Akkumulatorenplatten. Wilhelm Alexander Bauer in Berlin. D. R. P. 78865.

Nach diesem Verfahren mischt man zur Herstellung von Elektrodenplatten für elektrische Sammler pulverförmiges Bleioxyd oder ein Gemenge von Bleioxyden mit einer Lösung von Theerdestillationsrückständen in Petroleumäther, Benzol oder Alkohol, zweckmässig vom spezifischen Gewichte 0,806. Die Theerdestillationsrückstände können nicht nur aus Steinkohlentheer, sondern auch aus Theeren anderer Herkunft gewonnen werden und sind solche, welche bei einer Destillationstemperatur von 230 bis 260° zurückbleiben, und von Alkohol nur in sehr geringen Mengen gelöst werden. Die durch das oben beschriebene Mischen mit Bleioxyd entstandene teigartige Masse wird dann in rechteckigen, leichten Bleirahmen zu Platten („Massenplatten") geformt und diese Platten sodann an der Luft oder in der Wärme getrocknet und hierauf in verdünnte Schwefelsäure (am besten vom spezifischen Gewicht 1,158) getaucht, bis das Gefüge sich derartig fest härtet, dass bei Schlägen mit dem Hammer metallisches Erklingen erfolgt und mechanische Einflüsse nicht leicht Formänderungen hervorzubringen vermögen. Wird nunmehr die Platte dem elektrischen Strome ausgesetzt, so ergiebt sich nach der mit Leichtigkeit erfolgenden Formierung, dass die Platten ohne Anwendung von Gittern, Trägern u. s. w. benützt werden können; es ist nämbch sowohl das am positiven Pol gebildete Bleisuperoxyd, als auch das am negativen Pol entstandene metallische Blei von sehr fester Beschaffenheit — derart, dass auch bei langem Gebrauche Erschütterungen und elektrochemische Einwirkungen kein Abbröckeln im Gefolge haben. Die Platten sind vollständig leitend, die nur an den vier Schmalseiten anliegenden Rahmen dienen lediglich zur Ableitung und Ladung.

Galvanisches Element. Marie Helleeen in Kopenhagen. Norw. Pat. 3497.

Es wird in galvanischen Elementen ein doppelwandiger Zinkcylinder, der mit Boden versehen ist, angebracht; derselbe stellt die positive Elektrode dar und es wird der ringförmige Raum derselben mit dem Elektrolyten gefüllt. Die innere durchlöcherte Wand ist nur durch Leinwand, Papier oder Pergament von der negativen Elektrode getrennt. Den Raum zwischen der inneren Bekleidung des Zinkcylinders und der Kohle füllt die depolarisierende Masse der negativen Elektrode; dieselbe ist in der Kohle angebracht in der Absicht, ein galvanisches Element darzustellen, mit einem geringen inneren Widerstande, welcher ebenso lange, als depolarisierende Kraft vorhanden ist, wirkt. (Chemiker-Ztg. 1894. 103. 2042.)

Elektrolytischer Apparat zur Zersetzung von Chloridlösungen. D. a. H. Cappelen, Skien. Norweg. Pat. 3528.

Die Kathoden befinden sich in gewölbten Rinnen aus isolierendem Material angeordnet; in diesen wird der gebildete Wasserstoff gesammelt und kann von da in einen Raum entweichen, welcher von den Anoden getrennt ist. (Chemiker-Ztg. 1894. 103. 2042).

Darstellung von Amidooxycarbonsäuren durch elektrolytische Reduktion von aromatischen Nitrocarbonsäuren. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. D. R. P. 77806. Zusatz zu Patent 75260.

Werden in dem Verfahren des Hauptpatentes*) die bei diesem Verfahren verwendeten Nitrokohlenwasserstoffe durch ihre Carbonsäuren ersetzt, so entstehen der Regel nach Amidooxycarbonsäuren.

Es gelangen zur Anwendung:

Die m-Nitrobenzoësäure, die m-Nitro-p-toluylsäure, die Nitroterephtalsäure und die Nitro-i-phtalsäure, woraus entstehen die p-Amidosalicylsäure, eine Amidokresotinsäure, die 2- 5- Amidophenol-1-4-dikarbonsäure und eine Amidophenoldicarbonsäure, welche aus Wasser in langen farblosen Nadeln krystallisiert.

Bücher- und Zeitschriften-Übersicht.

Roscoe-Schorlemmer's Kurzes Lehrbuch der Chemie. Nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft von H. E. Roscoe u. Alexander Classen. 10. Aufl. Braunschweig 1894. Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. Preis 7 M. 50 Pf., geb. 8 M. 50 Pf.

Dieses rühmlichst bekannte Werk, nun in zehnter Auflage vorliegend, hat durch die Neubearbeitung durch Prof. Classen nur gewonnen. Für Elektrochemiker besonders wertvoll wird es durch ein besonderes Kapitel über Elektrolyse (S. 184 ff.) und mannichfache Hinweise auf elektrolytische Verhältnisse, besonders bei den Metallen. So ist z. B. bei der Besprechung des Kupfers ein besonderer Abschnitt über Galvanoplastik angefügt. Auch die Ausstattung ist eine vorzügliche, so dass die Anschaffung des Werkes nur empfohlen werden kann.

Elektrische Kraftübertragung und Kraftverteilung. Nach Ausführungen durch die Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft Berlin. Berlin N. 1894. Julius Springer.

*) S. diese Zeitschrift 1894. S. 93.

Das schön ausgestattete Werk behandelt in ausführlicher Weise das Wesen und die Arten der elektrischen Kraftübertragung und Kraftverteilung; besondere Abschnitte sind ferner dem Elektromotor als Antriebsmittel und den elektrisch betriebenen Maschinen und Apparaten gewidmet. Der Hauptzweck des Buches soll sein, den auf dem Gebiete des allgemeinen Maschinenbaues sich bewegenden Techniker in der Anwendung der Maschinen und Apparaten der A. E. G. sicher zu unterweisen.

Wilke, Arthur. Vademekum für Elektrotechniker. Mit vielen Holzschnitten. IV. Auflage. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a/S.

Das für Ingenieure, Elektrotechniker, Werkmeister, Mechaniker u. s. w. bestimmte Werkchen wird, nun in 4. Auflage vorliegend, allen denen willkommen sein, welche ein wirklich praktisches Taschenbuch benötigen. Die Diktion zeichnet sich durch Klarheit, sachliche Kürze und leichte Verständlichkeit aus; beigegebene logarithmische Tabellen, sowie insbesondere eine Multiplikationstafel und eine Divisionstafel gestatten rasche und sichere Berechnungen.

Wüllner, A. Lehrbuch der Experimentalphysik. I. Bd. Allgemeine Physik und Akustik. 5. Auflage. Leipzig 1895. Verlag von B. G. Teubner. Preis M. 12.

Unter den Compendien der Physik nimmt das vorliegende insbesondere wegen der vollständigen Wiedergabe der Experimentaluntersuchungen eine hervorragende Stelle ein, jedoch ist auch der theoretischen Auffassung eine umfassende Berücksichtigung zu teil geworden. Eine ganz besonders ausführliche Darstellung ist der Wellenbewegung und hier wieder der Theorie derselben gewidmet. Der erste Teil umfasst Physik und Akustik; wir werden nach Erscheinen der weiteren Teile ausführlich auf dieses Werk zurückkommen.

H. Behrens, Prof. Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen. Hamburg u. Leipzig 1894. Verlag von Leopold Voss. Preis M. 14.

Dem Ingenieur und Metallurgen, sowie dem Chemiker giebt dieses Werk Hilfsmittel an die Hand, um sich, ausser auf dem Wege der chemischen Analyse, durch mikroskopische und mikrochemische Untersuchung mannigfache Aufschlüsse über die Natur der Metalle und Legierungen zu verschaffen.

Nach einer eingehenden Beschreibung der Methoden ist auf die ausführliche Beschreibung der einzelnen Metalle und Legierungen grosse Sorgfalt verwendet worden. Das Werk ist ein wertvoller Beitrag zur metallurgischen Litteratur.

Ganz besonders hervorzuheben ist noch die vorzügliche Ausstattung; 16 Tafeln in prachtvoller Ausführung sind beigegeben.

Allgemeines.

Elektrisches Gerbverfahren, System Groth. Wie wir in Heft 2 dieser Zeitschrift Seite 34 erwähnten, war das Gerbverfahren System Groth in der Gerberei von Jules Rod in Orbe (Schweiz) eingeführt worden. Das Verfahren ist nach Mitteilung des El. Anz. nunmehr eingestellt worden, da es sich zu theuer stellt.

Aluminiumproduktion in den Vereinigten Staaten. Dieselbe betrug nach „L'Étincelle Electrique":

1888 9,500 kg,	1890 30,500 kg,	1892 130,000 kg,
1889 22,000 „	1891 75,000 „	1893 171,000 „
		1894 321,000 „

Die „Kreuzztg." teilte vor Kurzem mit, dass in dem preussischen Staatshaushalt die Mittel zur Errichtung einer Professur für Elektrochemie an der Technischen Hochschule in Hannover gefordert würden, während die Errichtung weiterer Professuren in Berlin und Aachen von dem Finanzminister nicht zu erreichen gewesen sei. Es wird nun der „Kreuzztg." von zuständiger Seite mitgeteilt, dass in dem Haushaltsetat für 1895/96 thatsächlich Mittel zur Ausrüstung elektrochemischer Laboratorien für diese drei Hochschulen gefordert werden.

Patent-Übersicht.

Deutsche Patente.

Anmeldungen.

Kl. 12. J. 3239. Verfahren und Apparat zur Darstellung der Doppelsulfide des Aluminiums, bezw. Magnesiums mit den Alkalien oder Erdkalien, bezw. zur Elektrolyse der Doppelsulfide. M. M. Jaennigen, Mödling b. Wien. — Vom 4. Januar 1894.

Kl. 21. 3167. Verfahren zum Brennen von Kohlenstäben für elektrische Zwecke. Niewerth & Cie., Berlin NW., Spenerstr. 23. — Vom 30. April 1894.

Kl. 21. 7889. Einrichtung zur Anzeige elektrischer Ladungen. W. Spindler, Spindlersfeld b. Köpenick. — Vom 2. April 1894.

Kl. 21. 15230. Verbindungsart der Sammlerplatten mit den Leitungen. Georg Hirschmann, Berlin N., Johannisstr. 14/15. — Vom 3. Oktbr. 1894.

Kl. 48. Sch. 9922. Verfahren zur Erzielung gleichmässiger galvanischer Niederschläge. H. Schmidt, Hamburg-Uhlenhorst, Herderstr. 64, und P. Limpricht, Hamburg-Uhlenhorst, Richterstr. 7. — Vom 24. Juli 1894.

Kl. 75. A. 4021. Elektrolytische Diaphragmen. Anciennes Salines domaniales de l'Est, Aktien-Gesellschaft, Dieuze i. Lothringen. — Vom 27. August 1894.

Kl. 75. C. 5135. Verfahren zur Darstellung von Kaliumpersulfat auf elektrolytischem Wege. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N., Müllerstr. 170/171. — Vom 11. Juni 1894.

Kl. 75. H. 14080. Herstellung von Diaphragmenelektroden für elektrolytische Zwecke. James Hargreaves, Farnworth-in-Widness, Lancaster, und Thomas Bird, Cressington b. Liverpool, Lancaster, England. — Vom 28. September 1893.

Erteilungen.

Kl. 48. No. 79447. Galvanoplastierverfahren. S. O. Cowper-Coles, London, und B. W. Walker, Baron, Southsea, Grafsch. Hants, England. — Vom 5. Mai 1894 ab.

Kl. 48. No. 79764. Verfahren zum Verdichten und Formen elektrolytischer Metall-Niederschläge. J. Klein, Budapest. — Vom 31. März 1892 ab.

Kl. 75. No. 79259. Seifen-Diaphragma für elektrolytische Zwecke. C. Kellner, Hallein. — Vom 19. April 1894 ab.

Kl. 75. No. 79658. Elektrolytischer Zersetzungsapparat. Th. Craney, Bay-City, Michigan, V. St. A. — Vom 22. Mai 1894 ab.

Übertragungen.

Kl. 21. No. 58551. Trockenelement. — Vom 6. Mai 1890 ab. Übertragen auf Emil Corneli, Kleve.

Kl. 21. No. 72802. Verfahren zur technischen Verwertung der bei der galvanischen Polarisation auftretenden Wärmeentwicklung. — Vom 4. Juni 1892 ab. Übertragen auf das Neuwalzwerk, Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Boesperde, Westfalen.

Löschungen.

Kl. 21. No. 48878. Neuerungen an Elektromotoren.

Kl. 40. No. 67981. Ofen zur elektrolytischen Metallgewinnung.

Kl. 40. No. 68335. Vorrichtung zur Elektrolyse geschmolzener Chloralkalien.

Kl. 40. No. 70371. Kohlenelektrode für feuerflüssige Elektrolyse.

Kl. 40. No. 77127. Vorbereitung zinkischen Rohrmaterials zur Elektrolyse.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21. No. 33782. Mit äusserlich angeordneten Räumen zur Aufnahme von Braunstein versehene Kohlenelektrode für galvanische Trockenelemente. Rudolf Jahr, Opladen. — Vom 4. Dezember 1894. J. 803.

Ausländische Patente.

Amerika.

No. 530401. Batterie-Verbindung. Walter S. Doe, Brooklyn, N. Y., übertragen auf Henry Thompson, Brooklyn, N. Y. — Angemeldet 27. August 1894.

No. 530764. Primärbatterie. George H. Gardner, Boston, Mass. — Angemeldet 12. März 1894.

No. 530847. Verfahren zur Herstellung von Platten für Sekundärbatterien. Heugh F. Kirkpatrick-Picard und Henry Thame, London, England. — Angemeldet 13. Januar 1894.

No. 530867. Primärbatterie. Will. Walker, Jr. Birmingham und Frank R. Wilkins, Handswork, übertragen auf Jabez Lones, Smethwick, England. — Angemeldet 4. Juni 1894.

England.

No. 23117. Verfahren und Apparat zur elektrolytischen Herstellung von Legierungen der Metalle der Alkalien und Alkalischen Erden und die Erzeugung der Halogen. Leon Paul Hulin, London.

No. 23198. Verfahren zur Behandlung von Legierungen zur Herstellung von Elementen und von kaustischen Alkalien, bezw. deren Abkömmlinge. Leon Paul Hulin, London.

No. 23398. Galvanische Batterie. Rob. Mc. Lauchlan, Mc. Donald und Alex. Mc. Donald.

No. 23441. Galvanische Batterie. John Crisp Fuller und George Fuller, London.

No. 23486. Neuerung an Akkumulatoren. Francis Louis Berners und Frederick Griffin, London.

No. 23553. Verfahren zur elektrischen Behandlung von Bier, Flüssigkeiten oder Materialien. Louis Wagner und John Marr, London.

No. 23669. Neuerung in der Herstellung von Zinküberzügen auf Eisen mit Hilfe der Elektrizität. The Cowper-Coles Galvanizing Syndicate Ld. und Sherard Osborn Cowper-Coles, London.

No. 23679. Herstellung von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege. La Société des Cuivres de France, London.

No. 23680. Verfahren und Apparat zur Herstellung von verdichtetem elektrolytischem Kupfer oder anderen elektrolytisch gefällten Metallen. La Société des Cuivres de France, Frankreich.

No. 23688. Beschickungsmaterial für galvanische Elemente. Gustav Platner, London.

No. 23697. Elektroden. Arnold Beaumaut Woakes, London.

No. 24291. Neue Befestigung der Drähte an Kohle und Elektroden. Franz August von Alimonda und Nino von Alimonda, London.

No. 24297. Porige Zelle für Batterien. William Mc. Cleary, St. Glasgow.

No. 24541. Verfahren und Apparat zur Elektrolyse. Carl Kellner, London.

No. 24630. Verfahren und Apparat zur Zerlegung löslicher Salze durch Elektrolyse. Henry Spencer Blackmore, London.

No. 24639. Verfahren und Apparat zur magnetischen Reinigung von Flüssigkeiten, auch in Verbindung mit elektrolytischer Behandlung und Durchlüftung. John, True Harris, London.

No. 24714. Neuerung an Sekundärbatterien. Ludwig Ebstein, London.

No. 24864. Neuerungen in der Konstruktion von Primärbatterien, um sie tragbar zu machen, sobald sie geladen sind, und Einrichtungen zum Tragen der Batterie, Aufbewahren in Wagen u. s. w. Fr. Arth. George Cassel, London.

No. 25074. Verfahren und Apparat zur Herstellung von Zink und Blei durch Elektrolyse der geschmolzenen Chloride. Rich. Ottokar Lorenz, London.

No. 25145. Neuerung in der Herstellung von Kupfer durch Elektrolyse und den dazu benutzten Apparaten. La Société d'Eectrolyse, Frankreich.

No. 25197. Neuerung in dem Beschickungsmaterial für galvanische Primär- und Sekundärelemente. Gustav Platner, London.

No. 25264. Neuerung an galvanischen Batterien. Jos. Baxsres Torres, London.

No. 25289. Primärbatterie. Valdemar Ludwigsen, London.

No. 25340. Neuerung an Leitern für elektrolytische Zersetzungsbehälter. John Leith und The Electric-Company Ld., London.

(Aufgestellt durch das Patent- und technische Bureau von C. Gronert in Berlin.)

S. Fischer, Verlag (technologische Abteilung), Berlin W. — Druck von Theodor Hofmann, Gera (Reuss).

Elektrochemische Zeitschrift.

Heft 12. 1895.

Über die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Elektrolyse.

Von

Alfred H. Bucherer.

In einem Artikel über Elektrolyse, welcher am 2. Februar in der „Electrical World" erscheinen wird, habe ich gezeigt, dass die moderne Theorie der Elektrolyse den Erfordernissen der Gesetze der Thermodynamik nicht genügt, dass aber die Anschauungen, welche dem Gesetze der Massenwirkung zu Grunde liegen, zu einer Auffassung elektrolytischer Vorgänge führten, welche, ohne Widersprüche in sich zu bergen, die Vorgänge der Elektrochemie einfach erklärt. Indem ich darauf hinwies, dass die maximale Arbeit, welche durch die chemische Vereinigung zweier Gase gewonnen werden kann und daher auch die Maximale E.M.K. welche dieser Arbeit proportional ist, von dem Dissoziationszustand des Reaktionsproduktes abhängt, zeigte ich, dass bei elektrolytischen Lösungen, welche ja den Gasgesetzen unterworfen sind, ebenfalls ein Dissoziationsgleichgewicht angenommen werden muss, d. h. dass kleine Mengen von unvereinigten Radikalen oder Elementen zugegen sein müssen. Bei einer Gasbatterie sind die erwähnten Verhältnisse sehr anschaulich. Führt man z. B. den Elektroden Wasserstoff und Chlor zu, so bilden sich Clorionen, Wasserstoffionen und ferner Verbindungsmoleküle von ungespaltenem HCl. Es ist ferner eine verschwindend kleine, aber ganz bestimmte Menge von unvereinigten Wasserstoffmolekülen und Chlormolekülen zugegen. Die Jonen haben nach meiner Theorie keine Ladungen. — Im Gegensatze zur modernen Theorie wirkt der Strom oder vielmehr die elektrostatischen Ladungen der Elektroden in der Weise, dass z. B. an der Kathode, welche wir uns mit einer Quelle elektrischer Energie entsprechend verbunden denken, die unvereinigten Metallatome oder Wasserstoffmoleküle zurückgehalten werden. Die Jonen kommen also erst in zweiter Linie in Betracht.

In dem Masse, wie die unvereinigten Elemente oder Radikale durch die Wirkung des Stromes entfernt werden, wandeln sich neue Jonen in Atome bezw. Moleküle um, und eine Diffusion der Bestandteile der Lösung findet statt, welche die bekannten Konzentrationsunterschiede hervorbringt. Bei der Betrachtung elektrolytischer Vorgänge vom modernen Standpunkt der Elektrolyse aus gestalten sich die Verhältnisse elektrolytischer Lösungen einfacher, wenn verdünnte Lösungen, welche keine sogenannten neutralen, d. h. ungespaltene Moleküle enthalten, der theoretischen Untersuchung unterzogen werden. In dem Aufsatze, der in der „Electrical World" erscheinen wird, folgte ich diesem Beispiel insofern, als ich ebenfalls nur verdünnte Lösungen behandelte, indem ich mir vorbehielt, in Zukunft konzentriertere Lösungen nach meiner Hypothese zu behandeln. Während nun aber bei der modernen Theorie die ungespaltenen Verbindungsmoleküle keine wesentliche Rolle spielen, ist bei meiner Theorie die Anwesenheit derselben von der grössten Bedeutung, indem die Widersprüche, welche eine Behandlung einer idealen verdünnten Lösung nach meiner Theorie in sich schliesst, fortfallen.

Wir sind also genötigt, bei einer elektrolytischen Lösung ausser den ungeladenen Jonen noch ungespaltene Verbindungsmoleküle anzunehmen, selbst wenn die Lösung sehr verdünnt ist. Der Grund geht aus folgender Erwägung hervor. Bei der chemischen Vereinigung von Gasen findet, falls überhaupt Volumveränderung eintritt, Verringerung statt; die Anzahl der Moleküle verringert sich. Die Folge davon ist, dass durch Druckerhöhung die Anzahl der unvereinigten Moleküle abnimmt, d. h. der Partialdruck der unvereinigten Bestandteile

des Reaktionsgemisches wird verhältnismässig kleiner, wächst also nicht ganz proportional dem äusseren Gesamtdrucke. Dies sollte auch bei elektrolytischen Lösungen der Fall sein. Aber bei diesen Lösungen ist die Molekülzahl des Reaktionsgemisches wegen der Spaltung in Jonen grösser. Der Druck hat also die Wirkung, die Gesamtzahl zu verringern. Andrerseits wissen wir, dass die molekulare Leitfähigkeit durch Verdünnung zunimmt, was nur auf Grund meiner Theorie dann möglich ist, wenn das Verhältnis der unvereinigten Teile zu den gebundenen vergrössert wurde.

Wir ziehen also den Schluss, den auch das Experiment als richtig bestätigt, dass durch Verdünnung eine Spaltung der Verbindungsmoleküle in Jonen stattfindet. Bei der Vergrösserung der Jonenzahl findet also gleichzeitig eine Umwandlung von Jonen in unvereinigte Atome bezw. Moleküle statt. Konzentriert man eine Lösung, so treten einerseits Jonen zu Verbindungsmolekülen — in der modernen Theorie neutrale Moleküle genannt — zusammen andrerseits verwandeln sich unvereinigte Elemente oder Radikale in Jonen um. Eine solche Anschauungsweise ist ungezwungen und die erwähnten Widersprüche, die durch die Annahme einer Lösung entstehen, die keine ungespaltenen Moleküle enthält, sind damit entfernt.

Ithaca, 28. Jan. 1895.

Über Jonen.

Von

Dr. Heinrich Gerstmann. (Forts.)

Wir unterscheiden positiv-elektrische Energie und negativ-elektrische Energie; sie äussern sich gerade wie die chemische Energie darin, dass die mit ihnen beladenen Atome ein gewisses Anziehungsvermögen haben, und zwar in dem Sinn, dass ein Atom mit positiv-elektrischer Energie zu einem oder mehreren mit negativ-elektrischer Energie belasteten angezogen, von anderen Atomen mit positiv-elektrischer Energie dagegen abgestossen wird. Wenn zwischen zwei Atomen chemische Anziehung und elektrische Abstossung besteht, so kommt es darauf an, welche von diesen Energiemengen, die dem Atom innewohnen, die grössere ist: ist die chemische Anziehung die grössere, so ziehen sich die Körper an, ist die elektrische Abstossung die grössere, so stossen sich die Körper ab. Es kommt jedoch auch vor, dass ein Atom sowohl positiv-elektrische Energie besitzt, als auch negativ-elektrische Energie, ja dies ist sogar die Regel; doch ist in diesem Falle die positiv-elektrische Energie eines Atoms stets genau so gross, wie seine negativ-elektrische.

In solchem Falle wirken derartige Atome natürlich weder elektrisch anziehend, noch elektrisch abstossend auf einander ein, sondern es kommt nur die chemische Beziehung zur Geltung.

Nehmen wir an, in einem abgeschlossenen Raum entstehe plötzlich in Folge irgend eines chemischen oder physikalischen Vorgangs eine Anzahl Sauerstoffatome, so wird ihr weiteres Verhalten davon abhängen, ob jedes Atom mit beiden elektrischen Energieen versehen ist, oder nur mit einer derselben, etwa jedes Atom mit negativ-elektrischer Energie. Im Allgemeinen haben gleichartige Atome, wenn sie vereinzelt entstehen, das Bestreben, sich mit einander zu Molekülen zu verbinden, ja dies Bestreben geht so weit, dass man das Prinzip aufstellen darf, einzelne Atome können dauernd nicht existieren, sie müssen sich sofort nach dem Entstehen mit einem oder mehreren anderen Atomen zu Molekülen zusammenthun; diesem Prinzip werden auch in dem gewählten Beispiel die Sauerstoffatome folgen, wenn jedes von ihnen mit positiv-elektrischer Energie und mit negativ-elektrischer Energie ausgestattet ist. Sind jedoch die einzelnen Sauerstoffatome sämtlich nur mit negativ-elektrischer Energie ausgerüstet, so mögen sie zwar auch das Bestreben haben, sich zu Sauerstoffmolekülen zu vereinigen, wie in dem erstgedachten Falle, dies Bestreben kann jedoch nicht zur Verwirklichung gelangen, sondern die negativ-elektrischen Energieen stossen einander in dem Masse ab, dass das erwähnte Prinzip eine Ausnahme erleidet; in diesem Falle also, wenn die einzelnen Atome jedes nur mit negativ-elektrischer Energie ausgestattet ist, können Einzelatome längere Zeit bestehen. Der Fall, dass Sauerstoffatome nur mit positiv-elektrischer Energie versehen sind, kommt nicht vor.

Wenn wir uns, um ein anderes Beispiel zu wählen, einen geschlossenen Raum denken, in dem plötzlich eine Anzahl einzelner Wasserstoffatome entsteht, so wird auch hier das weitere Verhalten davon abhängen, ob jedes Wasserstoffatom mit

positiv-elektrischer und mit negativ-elektrischer Energie versehen ist, oder ob jedes Wasserstoffatom nur positiv-elektrische Energie besitzt. In dem ersten Falle werden je zwei der einzelnen Atome, dem Prinzip folgend, dass einzelne Atome dauernd nicht existieren können, sich zu Wasserstoffmolekülen vereinigen; in dem zweiten Falle, wenn jedes Wasserstoffatom nur mit positiv-elektrischer Energie ausgestattet ist, wird die zwischen den positiv-elektrischen Energieen bestehende Abstossung die Verbindung der Atome zu Molekülen verhindern, in diesem Falle werden also die positiv-elektrischen Wasserstoffatome längere Zeit einzeln, als Atome existieren. Beim Wasserstoff kommt es nicht vor, dass einzelne Atome nur mit negativ-elektrischer Energie versehen sind. Das vorhin aufgestellte Prinzip wird also dahin eingeschränkt werden müssen, dass Einzelatome, von denen jedes einzelne sowohl mit positiv-elektrischer als auch mit negativ-elektrischer Energie versehen ist, dauernd nicht vereinzelt existieren können, sondern sich baldigst zu Molekülen zusammenthun müssen, aber dass Einzelatome, die nur mit einer Gattung elektrischer Energie ausgestattet sind, längere Zeit als Atome existieren können.

Wir gehen nun zu einem dritten, etwas komplizierteren Beispiel über, indem wir uns vorstellen, dass in einem abgeschlossenen Raum plötzlich einzelne Sauerstoffatome und einzelne Wasserstoffatome entstehen. Dieses Beispiel zerfällt in zwei Fälle, im ersten Falle sei jedes Atom nur im Besitz einer Gattung elektrischer Energie, also die Wasserstoffatome positiv-elektrisch (denn bei diesen kommt ja negativ-elektrische Energie allein nicht vor) und die Sauerstoffatome negativ-elektrisch (denn bei Sauerstoffatomen kommt ja positiv-elektrische Energie allein nicht vor); in diesem Fall stösst ein Sauerstoffatom jedes andere Sauerstoffatom vermöge der elektrischen Abstossung ab, und ebenso wird jedes Wasserstoffatom von jedem andern Wasserstoffatom elektrisch abgestossen und diese Abstossung überwindet die chemische Anziehung, die zwischen einem Sauerstoffatom und einem andern Sauerstoffatom besteht, und ebenso wird die chemische Anziehung, die zwischen einem Wasserstoffatom und einem andern Wasserstoffatom besteht, durch die elektrische Abstossung überwunden; dagegen kommt die vorhin schon erwähnte chemische Anziehung zwischen Sauerstoffatomen und Wasserstoffatomen zur Geltung, noch verstärkt durch die Anziehung zwischen positiv-elektrischer Energie des Wasserstoffs und negativ-elektrischer Energie des Sauerstoffs; es wird also eine Verbindung zwischen Wasserstoffatomen und Sauerstoffatomen entstehen, und zwar so, dass sich, der chemischen Anziehung entsprechend, immer ein negativ-elektrisches Sauerstoffatom mit zwei positiv-elektrischen Wasserstoffatomen zu Wasser vereinigt.

Im zweiten Fall sei jedes Sauerstoffatom mit positiv-elektrischer und mit negativ-elektrischer Energie versehen, und ebenso jedes Wasserstoffatom mit positiv-elektrischer und mit negativ-elektrischer Energie; dann existiert weder elektrische Anziehung, noch elektrische Abstossung zwischen den einzelnen Atomen, und es kommt in erster Reihe die chemische Anziehung zwischen je zwei Sauerstoffatomen zur Geltung und gleichzeitig die chemische Anziehung zwischen zwei Wasserstoffatomen; es werden also unter gewöhnlichen Umständen in dem geschlossenen Raum Sauerstoffmoleküle und Wasserstoffmoleküle entstehen und ungehindert neben einander existieren, und zwar besteht jedes Sauerstoffmolekül aus zwei Sauerstoffatomen und ebenso jedes Wasserstoffmolekül aus zwei Wasserstoffatomen.

(Forts. folgt.)

Die Kupferelemente in gesundheitlicher Beziehung.

Von

Walther Schubert.

Da besonders bei beschränkten Räumlichkeiten die zur Elektrolyse, zu galvanoplastischen und galvanostegischen Prozessen u. s. w. benutzte Stromquelle oft im Laboratorium oder Arbeitsraum zur Aufstellung gelangt, so ist es sicher eine Frage von nicht untergeordneter Bedeutung, ob durch diese Stromquelle nicht eine Gefährdung des Arbeitenden in sanitärer Beziehung eintreten kann. Selbst in gut eingerichteten Laboratorien ist es nicht immer angängig, die als Stromquelle benutzten Elemente oder Akkumulatoren unter dem Abzuge aufzustellen, und bei Batterieen, welche starke Dämpfe entwickeln, wie z. B. Bunsenbatterieen, muss schon ein sehr gut ziehender Abzug vorhanden sein, wenn man an das Vorhandensein derselben nicht bald durch Reize in den Atmungsorganen erinnert werden soll.

Während daher die Aufstellung solcher

Batterieen immer in einem Nebenraume, unter einem sehr guten Abzuge oder vor dem Fenster stattzufinden hat, frägt es sich, ob die Kupfer-Zinkbatterieen im Arbeitsraume selbst geduldet werden können. Diese Frage ist schon deshalb eine aktuelle geworden, weil diese Art von Batterieen als Stromquelle von vielen Seiten empfohlen*), auch vielfach zur Anwendung gelangt. Auch die auf dem Prinzipe des Lalande-Elementes beruhenden Kupfer-Zink-Akkumulatoren**) werden, wie dieses selbst, wohl in Zukunft ebenfalls eine Bedeutung für die eingangs erwähnten Zwecke erlangen.

Kupfer-Zink-Elemente sind bekanntlich auch bei der Reichspostverwaltung im Gebrauche und da vor einiger Zeit durch verschiedene Zeitungen die Nachricht ging, dass die Erkrankung eines Postbeamten nach Angabe des Arztes wahrscheinlich auf die arsenhaltigen Ausdünstungen der im Dienstzimmer aufgestellten Kupferbatterie zurückzuführen sei, so liess das Reichspostamt eine genaue Untersuchung über diesen Gegenstand vornehmen, trotzdem langjährige Erfahrungen die Unschädlichkeit galvanischer Kupferbatterieen in gesundheitlicher Beziehung erwiesen haben.

Die Untersuchung wurde von einem namhaften chemisch-technischen Laboratorium ausgeführt und dem im „Archiv f. P. u. T." ausführlich wiedergegebenen Gutachten ist zu entnehmen, dass die Untersuchung eine äusserst umfassende und gründliche gewesen ist. Bei dem weitgehenden Interesse, welches diese Frage darbietet, dürfte sich ein näheres Eingehen auf dieses Gutachten empfehlen.

Nach demselben enthielt der im Zimmer befindliche Batterieschrank 30 Stück Kupfer-Zink-Elemente, die in Betrieb waren und wiederholt während der Anwesenheit des Experten Strom zu liefern hatten. Es wurden nun sowohl aus dem Zimmer, als auch direkt aus dem Batterieschrank Luftproben entnommen und durch Silbernitrat getrieben. Ebenso wurden Stücke der im Zimmer befindlichen Tapete und Proben des von den Beamten gebrauchten Trinkwassers entnommen. Bei allen diesen Proben fiel die Untersuchung auf das Vorhandensein von Arsen negativ aus.

Da bei der verhältnismässig kleinen Zahl von Elementen auch nur geringe Mengen Arsenwasserstoff u. s. w. in die Luft gelangen konnten, so wurden die Versuche bei einer grösseren Batterie wiederholt. Die untersuchenden Chemiker begaben sich in den grossen Batterieraum des kaiserlichen Telegraphenamtes in Berlin C., in welchem mehrere Hundert dieser Elemente aufgestellt sind und entnahmen aus diesem Raume 6000 Kubikzentimeter Luft, welche durch einen mit Silbernitrat gefüllten Absorptionsapparat geleitet wurde. Auch hier konnte kein Arsenwasserstoff nachgewiesen werden.

Es wurden hierauf sechs gebrauchte Elemente im Laboratorium formiert und durch Widerstände geschlossen. Die auftretende Gasentwicklung war nur eine äusserst geringe und die Untersuchung der Luft über den Elementen ergab wiederum keine Spur von Arsen.

Es wäre der Fall denkbar, dass der Kupfervitriol in einem der Elemente einer Batterie vollständig verzehrt wäre und dass dann der Strom der anderen Elemente auf dieses einwirkt; da hierdurch eine Elektrolyse der Flüssigkeit stattfindet, so ist nicht ausgeschlossen, dass eine sekundäre Bildung von Arsenwasserstoff stattfinden könnte, wenn in der Flüssigkeit überhaupt Arsen vorhanden ist. Es wurden also die Versuche auch nach dieser Richtung hin ausgedehnt. Ein ausgebrauchtes Element wurde unter einer in der Kuppel mit einem Tubus versehenen Glasglocke aufgestellt und eine luftdichte elektrische Zuleitung hergestellt. Durch einen Strom von 5 Volt Spannung wurde dann die Elektrolyse dieses Elementes vorgenommen. Während das ursprünglich auf der Bleielektrode ausgeschiedene Kupfer, das nunmehr mit dem positiven Pole verbunden war, zum negativen Pole, dem Zinkring überging, und sich nach bekannten Gesetzen Kupfervitriol rekonstruierte, fand nur eine ziemlich geringe Gasentwicklung statt. Der Versuch wurde zwei Wochen lang fortgesetzt und die entweichenden Gase ebensolange Zeit durch das Silbernitrat geleitet. Auch hier konnte kein Arsen nachgewiesen werden.

Das Auftreten anderer gesundheitsschädlicher Gase in den Elementen ist nach der Natur der zu ihrer Füllung dienenden Stoffe von vornherein ausgeschlossen. Da durch obige Versuche ferner mit Sicherheit dargethan ist, dass die Kupferelemente kein Arsenwasserstoffgas entwickeln, selbst wenn die einzelnen Elementteile und die Füllung arsenhaltig sein sollten, so ist die Verwendung dieser Elemente in sanitärer Hinsicht vollkommen unbedenklich.

---

*) Siehe diese Zeitschrift 1894. S. 154.

**) Siehe diese Zeitschrift 1895. II. 224, und diesen Nummer Seite: 244.

Über die Gehaltsbestimmungen von galvanischen Bädern.

Von
Dr. M. Krüger. (Schluss.)

Zur Vornahme einer elektrolytischen Bestimmung des Zinks, wozu sich aber nur gute Arbeiter verstehen sollten, ist es nötig, das Zink zuerst als schwefelsaures Salz in Lösung zu bekommen. Dies erreicht man dadurch, dass man die oben erhaltene Zinklösung mit kohlensaurem Natrium im Überschusse in der Siedehitze versetzt, wodurch basisch kohlensaures Zink gefällt wird. Dieses wird nach dem Erkalten und einigem Stehen abfiltriert, gut ausgewaschen und mit möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure vollständig vom Filter gelöst. Nach sehr gutem Auswaschen des Filters (gründlich und doch mit möglichst wenig Wasser) neutralisiert man durch vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Natron, bis eben eine ganz geringe Trübung von ausgeschiedenem Zinkcarbonat eintritt, die man durch einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure wieder aufhebt. Man giebt nun diese Lösung, die nicht mehr als 100—150 ccm betragen soll, zu einer Lösung von 4 g Kaliumoxalat und 2 g Kaliumsulfat, welche sich in einer vorher innen verkupferten Platinschale befindet, verdünnt bis auf einen halben cm unter den Kupferrand und elektrolysiert mit einem Strome von $ND_{100} = 0{,}3—0{,}5$ Amp. Das Zink scheidet sich innerhalb 2—3 Stunden als mattweisser glatter Niederschlag ab und wird nach Stromunterbrechung ausgewaschen, mit Alkohol und Äther gespült und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Sein Gewicht ergiebt mit 100 multipliziert die Menge Zink in einem Liter des Messingbades.

Die **Regenerierung** eines dergestalt analysierten Messingbades geschieht ganz nach den Prinzipien, wie sie beim cyankalischen Kupferbad entwickelt wurden, zur Wiederherstellung des Zinkgehaltes dient natürlich eine konzentrierte Lösung von Cyanzink in Cyankalium von bestimmtem Gehalte.

Das Silberbad.

Die Silberbäder werden am besten bereitet durch Auflösen von (aus salpetersaurem Silber und Cyankalium hergestellten) frisch gefälltem Cyansilber in einem gewissen Überschuss von Cyankalium. Bezüglich der Veränderung dieser Bäder durch den Strom und durch Stehen an der Luft gilt alles beim cyankalischen Kupferbad gesagte, es handelt sich also auch hier für die Analyse um die Bestimmung des freien Cyankaliums, des gebildeten kohlensauren Kaliums und um die Bestimmung von Silber. Die Bestimmung der ersten beiden Körper wurde beim cyankalischen Kupferbad genau besprochen und ist wie dort auszuführen. Für die Bestimmung des Silbers kann man sich auch hier der titrimetrischen oder der elektrolytischen Methode bedienen, letzterer mit besonderem Vorteile, weil sie direkt ohne weitere Veränderung der Probe ausgeführt werden kann.

1. Bei der Ausführung der massanalytischen Probe muss das Silber erst vermittelst Schwefelammonium als Schwefelsilber abgeschieden werden. Eigentlich ist das Schwefelsilber in Cyankalium ebenfalls löslich, würde also nicht ausgeschieden werden; durch den im Schwefelammonium als stetigen Begleiter vorkommenden gelösten Schwefel aber wird das Cyankalium in Rhodankalium verwandelt, welches keine lösende Wirkung mehr besitzt.

Dieses Schwefelsilber wird in Salpetersäure gelöst und mit einer $^1/_{10}$ Normalrhodanammoniumlösung titriert, wobei man als Indikator eine Eisenammoniakalaunlösung verwendet, welche durch den geringsten Überschuss von Rhodanammonium rot gefärbt wird.

Das Rhodanammonium erzeugt in der Silberlösung einen weissen käsigen Niederschlag von Silberrhodanid, unlöslich in einem Überschusse von Rhodanammonium.

$$\underbrace{AgNO_3}_{\text{salpeters. Silber}} + \underbrace{NH_4SCN}_{\text{Rhodanammonium}} = \underbrace{AgSCN}_{\text{Rhodansilber}} + NH_4NO_3$$



Es entspricht also 1 Mol. NH_4SCN(76) 1 Atom Silber (108).

Zur Herstellung der Rhodanammoniumlösung löst man 7,6 g reines Rhodanammonium im Mischcylinder vorerst in etwa 800 ccm Wasser und stellt durch eine Urprüfung mit chemisch reinem Silber ein. Zu diesem Zweck werden etwa 0,2 g Silber genau abgewogen, in einem Bechergläschen mit etwas überschüssiger Salpetersäure aufgelöst und durch Kochen die sich bildende salpetrige Säure (braune Dämpfe) **vollständig** ausgetrieben. Dann verdünnt man mit Wasser, setzt Eisenammoniakalaun hinzu und lässt von der zu prüfenden Rhodanammoniumlösung unter fleissigem Umrühren zufliessen, bis der

immer entstehende und wieder verschwindende schwach bräunliche Farbenton bestehen bleibt. Durch eine Rechnung ergiebt sich, auf wie viel ccm die Rhodanammoniumlösung zu verdünnen ist, damit sie gerade $^1/_{10}$ normal ist, d. h. 1 ccm derselben 0,0108 g Silber ausfällt.

Es seien 0,2135 g Silber verwendet und bis zur eintretenden Reaktion 18,4 ccm Rhodanammoniumlösung verbraucht worden.

Der angewandten Silbermenge entsprechen dann nach folgender Proportion

$$0{,}2135 : x = 108 : 76$$

$x = 0{,}2135 \cdot 76 : 108 = 0{,}15$ g Rhodanamm.

1 ccm der Rhodanlösung enthält also $0{,}15 : 18{,}4 = 0{,}00815$ g Rhodanammonium. Derselbe soll aber 0,0076 g des Salzes enthalten, so dass die noch vorhandenen 780 ccm auf $780 \cdot 0{,}00815 : 0{,}0076 = 839$ ccm zu verdünnen sind. Mit dieser nunmehr richtigen Lösung, die aber auch öfters einer Kontrolle unterzogen werden muss, kann die Bestimmung des Silbers ausgeführt werden.

10 ccm des Silberbades werden in ein Becherglas gebracht, auf das doppelte Volumen verdünnt und mit Schwefelammonium versetzt, bis keine weitere Fällung mehr durch dasselbe erzielt wird. Der schwarze Niederschlag wird sorgfältigst und vollständig auf einem Filter vereinigt, gut mit Wasser ausgewaschen (s. auch bei der Bestimmung des kohlensauren Kaliums) und nach dem Abtropfen das Filter samt Niederschlag in ein Becherglas gebracht. Hierzu giebt man etwa 10—20 ccm reine konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,36) und erwärmt auf dem Wasserbad. Dadurch tritt Lösung des Schwefelsilbers ein unter Enwicklung rotbrauner Dämpfe, welche durch Kochen vollständig vertrieben werden müssen. Dann verdünnt man die Lösung, welche nur noch weisse Filterfasern enthält, mit Wasser auf etwa 50 ccm, setzt mehrere Tropfen einer konz. Eisenammoniakalaunlösung hinzu und lässt die $^1/_{10}$ Normalrhodanlösung unter Umrühren langsam zufliessen, bis eben der lichtbräunliche Ton bestehen bleibt.

Durch Multiplikation der verbrauchten Anzahl ccm Normallösung mit 1,08 erhält man die Menge des im Liter Bad enthaltenen Silbers in Grammen. Will man die Menge Cyansilber wissen, so muss man mit 1,34 multiplizieren. Die mit dem Cyansilber verbundene Menge Cyankalium, welche die in Lösung befindliche Doppelverbindung Cyansilbercyankalium (AgCN . KaCN) bildet, findet sich ebenso leicht, wenn man die Anzahl ccm Rhodanlösung mit 0,65 multipliziert.

Beispiel. Bei der Titration des aus 10 ccm Silberbad gewonnenen und in Salpetersäure aufgelösten Silbersulfides wurden 15,2 ccm Rhodanlösung verbraucht, es ist also der Silbergehalt $15{,}2 \cdot 1{,}08 = 16{,}42$ g pro Liter Bad. Die Menge Cyansilber beträgt $15{,}2 \cdot 1{,}34 = 20{,}37$ g und das gebundene Cyankalium $15{,}2 \cdot 0{,}65 = 9{,}88$ g.

2. Die elektrolytische Bestimmung des Silbers gestaltet sich besonders einfach, da die Probe keine Veränderung mehr erfahren muss. Sie sei deshalb hier ganz speziell empfohlen.

Man giebt je nach dem grössern oder geringern Silbergehalt des Bades 10 oder 20 ccm in die Platinschale, setzt nach Bedarf die Lösung von 1 g Cyankalium hinzu (wenn das Bad ziemlich cyankaliumarm geworden ist) und verdünnt bis 1 cm unter den Rand. Unter Erwärmen auf etwa 60° führt man die Elektrolyse mit einer Stromdichte $ND_{100} = 0{,}07$ Amp. durch. Die beendigte Ausfällung (in etwa 3 Std.) erkennt man mit Schwefelammonium, welches keine schwarze Fällung mehr erzeugen darf. Man wäscht mit der Waschvorrichtung ohne Stromunterbrechung aus, spült dann mit Wasser, Alkohol und Äther, trocknet bei 100° im Luftbad kurze Zeit und wägt. Das gefundene Gewicht des Silbers mit 100 (bei 10 ccm Probe) resp. 50 (bei 20 ccm Probe) multipliziert, ergiebt die Menge Silber in Grammen pro Liter.

Um ein gebrauchtes Silberbad nach den Angaben der Analyse zu regenerieren, verwendet man zur Überführung des kohlensauren Kaliums in Cyankalium wieder Cyanbarium und zur Ergänzung eines Mancos im Silbergehalt gefälltes Cyansilber, das man mit einem Teil des Silberbades anreibt und dann zusetzt. Etwa fehlendes freies Cyankalium wird durch Zugabe von reinem festen Cyankalium ergänzt (Einhängen eines damit gefüllten Leinwandsäckchens ins Bad). Bemerkt sei auch hier wieder, dass durch Zugeben von Wasser bis zur bestimmten Marke das Bad in seinem Volumen erhalten bleiben soll, damit die Analyse einen direkten Vergleich gewährt.

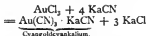
Beispiel. Bei der Analyse eines aus 1576 g Cyansilber (erhalten aus 2000 g salpetersaurem Silber und 765 g Cyankalium) und 2300 g Cyankalium bereiteten und auf 100 Liter Lösung gebrachten Silberbades, welches also pro Liter 12,7 g Silber und 23 g Cyankalium, davon 7,65 g gebundenes und 15,35 g freies Cyankalium enthält,

seien folgende Resultate erhalten worden: 8,2 g freies Cyankalium, 3,65 g kohlensaures Kalium und 12,5 g Silber.

Zur Überführung des kohlensauren Kaliums in Cyankalium benötigt man (s. cyankalisches Kupferbad) $3,65 \cdot 1,37 = 6$ g Cyanbarium pro Liter oder unter Verwendung der Buchnerschen Cyanbariumlösung $3,65 \cdot 6,7 = 24,5$ g derselben. Daraus entstehen $3,65 \cdot 0,942 = 3,44$ g Cyankalium. Nimmt man für 1 g kohlensaures Kalium auch 1 g in ameisensaures Kalium zersetztes Cyankalium an, so beträgt der Cyankaliumgehalt $8,2 + 3,44 + 3,65 = 15,29$ g gegen 15,35 im frisch angesetzten Bad. Neues Cyankalium wäre also nicht zuzufügen. Um den von 12,7 auf 12,5 gesunkenen Silbergehalt zu ergänzen, müssen, da 1 g Silber 1,24 g Cyansilber entspricht, noch $0,2 \cdot 1,24$ g $= 0,25$ g Cyansilber pro Liter Bad zugegeben werden.

Das Goldbad.

Zur Herstellung von Goldbädern bedient man sich des Chlorgoldes $AuCl_3$ (in krystallisiertem Zustand $HAuCl_4$), welches in Wasser aufgelöst, mit Ammoniak neutralisiert und mit einem Überschuss an Cyankalium versetzt wird.



$$AuCl_3 + 4\ KaCN = \underbrace{Au(CN)_3 \cdot KaCN}_{\text{Cyangoldcyankalium.}} + 3\ KaCl$$

Nur für dergestalt zusammengesetzte Bäder geben wir hier die Ausführung der Analysen an, bei den andern Bädern, welche unter Vermittlung phosphorsaurer und schwefligsaurer Salze oder mit Ferrocyankalium hergestellt wurden, ist die Analyse zu umständlich und kaum durch einen Nichtchemiker ausführbar. Eine Bestimmung der Goldbäder ist um so mehr am Platze, als in vielen Fällen unlösliche Anoden (Platin) verwendet werden, wodurch der Gold- und Cyankaliumgehalt rasch zurückgeht und eine fortwährende Ersetzung dieser Bestandteile notwendig wird. Besser und empfehlenswerter ist allerdings der Gebrauch von Goldanoden, damit sich das Bad nicht zu sehr mit Chlorkalium anreichert.

Wie beim cyankalischen Kupfer- und Silberbad ist bei der Analyse des Goldbades eine Bestimmung des freien Cyankaliums und des kohlensauren Kaliums erforderlich. Diese Bestimmungen werden analog den bei den obigen Bädern angegebenen ausgeführt, es erübrigt demnach nur noch eine Angabe über die Bestimmung des Goldes.

Dieselbe kann auf gewöhnlichem gewichtsanalytischen Wege vorgenommen werden. Steinach und Buchner haben in ihrem Werke über die galvanischen Metallniederschläge folgende Methode angegeben. In einer kleinen Porzellanschale werden 20 ccm Goldbad mit 5 ccm reiner konz. Schwefelsäure in einem Abzug abgedampft, bis sich weisse Dämpfe von entweichender Schwefelsäure bilden.

Dadurch wird das Goldcyanid unter Abscheidung von reinem Gold zersetzt, welches sich als braunes Pulver abscheidet, während die andern Salze in schwefelsaure Salze übergeführt werden. Der Abdampfrückstand wird mit Wasser verdünnt und das Gold auf einem kleinen Filter gesammelt und gut ausgewaschen, bis blaues Lackmuspapier durch das ablaufende Waschwasser nicht mehr gerötet wird. Das Filter wird im Trichter bei 100^0 getrocknet, dann in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht, verbrannt und der Rückstand geglüht.

Durch eine abermalige Wägung erfährt man nun das Gewicht des in 20 ccm vorhandenen Goldes, welches mit 50 multipliziert den Goldgehalt eines Liters des Goldbades ergiebt.

Besonders einfach aber gestaltet sich auch hier die Goldbestimmung auf elektrolytischem Wege. Es werden 50 ccm des Goldbades in die Platinschale gebracht, mit Wasser verdünnt wie gewöhnlich und ein Strom von der Stromdichte $ND_{100} = 0,05$ Amp. durchgeleitet.

Die vollständige Ausfüllung des Goldes, welche in 2—3 Stunden erfolgt, wird durch Einhängen einer Hilfselektrode konstatiert (siehe elektrolytische Kupferbestimmung), es darf nach 10 Minuten keine gelbe Ausscheidung auf dem Platinstreifen bemerkbar sein.

Man wäscht dann mit Hilfe der Waschvorrichtung aus, entfernt vom Stativ, spült noch gut mit Wasser und Alkohol nach und trocknet die Schale bei 100^0. Das Gewicht des Niederschlages mit 20 multipliziert ergiebt den Goldgehalt pro Liter Bad.

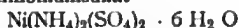
Das abgeschiedene Gold kann aus der Platinschale durch verdünnte Cyankaliumlösung mit oder ohne Stromwirkung (indem man nun die Schale zur Anode macht) wieder herausgelöst und verwendet werden.

Was die Regeneration der Goldbäder anbelangt, so ist bezüglich des Cyankaliums

und kohlensauren Kaliums wie beim Kupfer- und Silberbad zu verfahren. Das fehlende Gold wird in Form von in Cyankalium gelöstem Chlorgold zugegeben; das gelbe krystallisierte Chlorgold enthält etwa 50 pCt. Gold, so dass für 1 g im Bade fehlendes Gold 2 g Chlorgold aufzulösen und zuzusetzen sind. Bezüglich der Berechnung des für die Bildung von Goldcyanid verbrauchten Cyankaliums und des an das Goldcyanid gebundenen Cyankaliums sei noch erwähnt, dass pro 1 g Gold 1 g Cyankalium zur Bildung von Goldcyanid und weiter noch $^1/_3$ g Cyankalium zur Bildung des Doppelsalzes Cyangoldcyankalium nötig sind.

Das Nickelbad.

Zur Vernickelung sind eine grosse Reihe von Bädern angegeben worden, die meisten und empfehlenswertesten werden mit Nickelammoniumsulfat



$$Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$$

hergestellt und enthalten zumeist noch Borsäure oder organische Säuren, wie z. B. Citronensäure, Benzoësäure, oder auch Salze solcher organischer Säuren. Diese Stoffe sind im Bad eigentlich unveränderlich; weil aber die Auflösung des Nickels von den Anoden oft nicht gleichen Schritt hält mit dem Niederschlagen des Nickels, so tritt allmählich eine Verminderung des Nickelgehaltes und damit Hand in Hand gehend, die Bildung freier Schwefelsäure im Bad ein. Bei zu starken Strömen und genügend grossen Anoden kann auch das Umgekehrte eintreten, es findet eine Zersetzung des Leitungssalzes, z. B. des schwefelsauren Ammoniums statt, dadurch bildet sich Ammoniak, das Bad wird also alkalisch. Beide Veränderungen verschlechtern das Nickelbad und es muss daher die Kontrolle eines solchen Bades sich vorerst auf die Konstatierung der Reaktion, ob sauer oder alkalisch, erstrecken. Wurde das Nickelbad mit Salzen organischer Säuren, z. B. citronensaurem Natrium angesetzt, dann lässt sich das Auftreten von Schwefelsäure nicht sofort erkennen, weil diese sofort unter Bildung von schwefelsaurem Salz aus dem organischen Salz die entsprechende organische Säure frei macht. Wohl aber lässt sich aus der Vermehrung des Gehaltes an organischer Säure die stattgehabte Schwefelsäurebildung nachweisen und eine Regenerierung bewerkstelligen. In Bädern, welche freie Säuren, wie Citronensäure, enthalten, tritt umgekehrt die alkalische Reaktion (Bläuung von rotem Lakmuspapier) nicht sofort ein, da zuerst durch das Ammoniak diese Säuren neutralisiert werden; um deshalb eine solche Veränderung zu erkennen, muss man die Menge der freien Säuren bestimmen.

Mit Hilfe verschiedener Reagenspapiere ist es möglich, das Vorhandensein von freier Schwefelsäure im Bade nachzuweisen. Hat man ein Bad, welches aus Nickelammoniumsulfat mit oder ohne Zusatz von Borsäure bereitet wurde, so prüft man mit Congopapier, welches durch freie Schwefelsäure blau gefärbt wird; die Borsäure ist auf dasselbe ohne Einwirkung. Ein mit Citronensäure angesetztes Bad kann mittelst Congopapier nicht auf Schwefelsäure geprüft werden, da die erstere ebenfalls die Blaufärbung bewirkt. In diesem Falle benützt man Tropaeolinpapier, welches von Citronensäure nicht verändert wird, durch freie Schwefelsäure aber eine Violettfärbung erleidet.

Ist durch diese Papiere die Anwesenheit freier Schwefelsäure festgestellt oder hat eine Analyse das Auftreten überschüssiger freier organischer Säure ergeben (im Falle das Nickelbad organische Salze enthielt), dann muss eine Neutralisation derselben erfolgen.

Es wäre nun unrationell, dies durch Zugabe von Ammoniak oder durch ein organisches Salz zu bewerkstelligen, denn die Bildung der freien Säure entspricht einer Verminderung des Nickelgehaltes. Man muss dann vielmehr für Zugabe einer neutralisierenden Nickelverbindung sorgen und den Schaden z. B. durch kohlensaures Nickel oder, wie Steinach und Buchner angeben, durch Nickelhydroxyd reparieren.

Die Bestimmung der freien Schwefelsäure wird ganz in der Weise vorgenommen, wie es beim sauren Kupferbad angegeben wurde. Man entnimmt dem Bade 10 ccm und titriert mit Normalnatronlauge unter Ausführung der Tüpfelprobe auf Congo- oder Tropaeolinpapier, je nachdem ein citronensäurefreies oder citronensäurehaltiges Bad vorliegt. Die Menge Schwefelsäure wird ganz in derselben Weise berechnet und daraus lässt sich bestimmen, wie viel kohlensaures Nickel oder Nickeloxydulhydrat dem Bad zugesetzt werden muss. Bei der Verwendung von kohlensaurem Nickel muss man erst durch eine Titration den Wirkungswert desselben auf Schwefelsäure

ermitteln. Dies geschieht einfach dadurch, dass man eine abgewogene Menge des Präparates mit einer bestimmten genügenden Menge Normalschwefelsäure auflöst und den Überschuss der Schwefelsäure mit Normalnatronlauge zurückmisst unter Anwendung einer Tüpfelprobe auf Congopapier. Beispielsweise seien 0,2317 g kohlensaures Nickel abgewogen worden, diese wurden in 10 ccm Normalschwefelsäure gelöst und zum Zurücktitrieren verbrauchte man 5,6 ccm Normalnatronlauge. Es genügten also 10 — 5,6 = 4,4 ccm Schwefelsäure, welche aber 4,4 · 0,049 = 0,2156 g Schwefelsäure enthalten. Demnach erfordert 1 g Schwefelsäure nach der Proportion

0,2156 : 0,2317 = 1 : x

x = 1,075 g kohlensaures Nickel.

Am besten geschieht (nach Steinach und Buchner) die Neutralisation der freien Schwefelsäure vermittelst in Wasser aufgeschlämmten Nickelhydroxyds. Dieses kann man sich sehr leicht selbst bereiten, indem man 480 g Nickelsulfat



$NiSO_4 \cdot 7H_2O$

in 5 Liter Wasser auflöst, Natronlauge zugiebt, bis ein eingetauchter roter Lackmuspapierstreifen schwach blau gefärbt wird.

Der Niederschlag wird durch öfteres Aufgiessen von Wasser und Abhebern der überstehenden klaren Flüssigkeit gut ausgewaschen, dann auf ein Filter gebracht, gut abtropfen lassen, in eine Flasche gespült und noch so viel Wasser zugegeben, bis das Ganze ein Volumen von 1 Liter hat. 100 ccm dieser vor dem Gebrauch gut umzuschüttelnden Mischung entsprechen 10 g Nickel, 6 ccm einem Gramm freier Schwefelsäure.

Erweist sich das Nickelbad frei von Schwefelsäure oder wurden die organischen Säuren in Form von Natronsalzen verwendet, so hat noch eine Bestimmung dieser Säuren, hier kommen nur Citronen- und Benzoesäure in Betracht, stattzufinden. Diese Bestimmung geschieht sehr einfach durch Titration mit Natronlauge unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indicator (Tüpfelanalyse). Man verwendet 10 ccm des Nickelbades und hat dann die bis zur eintretenden Rotfärbung des Phenolphtaleïns verbrauchte Anzahl ccm Normalnatronlauge bei Gegenwart von Citronensäure mit 7,0, bei Gegenwart von Benzoesäure mit 12,2 zu multiplizieren, um die Anzahl Gramme der betreffenden Säure pro Liter Bad zu bekommen.

Hat die Analyse eines unter Verwendung von organischen Salzen, hier sei blos citronensaures Natron berücksichtigt, hergestellten Bades eine Vermehrung des Säuregehaltes ergeben, so muss mit Nickeloxydulhydrat dieser Überschuss neutralisiert werden, weil ja die Bildung der überschüssigen organischen Säure eigentlich einer Bildung von freier Schwefelsäure resp. einem ungenügenden Auflösen von Nickel entspricht.

Ergiebt die Analyse einen Mindergehalt an freier organischer Säure, so hat sich durch zu starke Ströme Ammoniak gebildet, welches einen Teil dieser freien Säure neutralisierte. Man kann durch Zugabe von Schwefelsäure den ursprünglichen Gehalt an freier organischer Säure wieder herstellen. Wenn man zu diesem Zweck eine Schwefelsäure mit genau 50 pCt. (Gewichtsprozente) benützt, so ist für 1 g fehlender Citronensäure 1,4 g und für 1 g fehlender Benzoësäure 0,8 g dieser Lösung zuzusetzen.

Ein aus Nickelsalz, Ammonsulfat mit oder ohne Borsäurezusatz hergestelltes Nickelbad wird durch auftretendes Ammoniak direkt alkalisch, d. h. bläut rotes Lakmuspapier. Die Menge des gebildeten Ammoniaks kann durch Titration mit Normalschwefelsäure und Anwendung von Congopapier (Endreaktion: schwache Blaufärbung) festgestellt werden. Die verbrauchte Anzahl ccm der Normalsäure multipliziert mit 1,7 ergiebt die Menge des freien Ammoniaks in Gramm pro Liter.

Ein solches alkalisch gewordenes Bad enthält nicht nur freies Ammoniak, sondern zugleich einen Überschuss von an der Anode gelöstem Nickel, besonders wenn dem Bad im Vornherein ein Mehr von schwefelsaurem Ammonium zugesetzt wurde. In diesem Falle ist, natürlich nur bei stärkerer Veränderung des Bades, ausser der Neutralisation des Ammoniaks auch eine Verdünnung des Bades vorzunehmen. Dies lässt sich sehr leicht gleichfalls aus dem Gehalt an Ammoniak berechnen.

Um das Ammoniak zu neutralisieren, verwende man ebenfalls obige 50 pCtige Schwefelsäure, es sind dann von derselben soviel mal 5,8 g zuzusetzen, als Gramm Ammoniak vorhanden sind. Für die Berechnung der Verdünnung des Bades sei angegeben, dass 1 g Ammoniak 11,5 g Nickelammoniumsulfat entspricht, welche im Bade mehr vorhanden sein müssen. Durch Multiplikation der Anzahl Gramm

Ammoniak mit 11,5 enthält man also die Konzentrationsmehrung an Nickelammoniumsulfat. Im Verhältnis dieser Mehrung zum ursprünglichen Gesamtgehalt des Bades an Nickelammoniumsulfat hat man nun die Verdünnung auszuführen. So ist z. B. bei einem Bad von 100 Liter, welches 6000 g Nickelsalz enthielt und eine Konzentrationsvermehrung um 5 g pro Liter, d. i. 500 g pro 100 Liter erfahren hat, eine Verdünnung um $\frac{500}{6000} = \frac{1}{12}$ des Inhalts also um 8 Liter vorzunehmen.

Wird die Kontrolle eines Nickelbades in dieser Weise geübt, dann ist eine Bestimmung des Nickelgehaltes fast unnötig. Soll aber von Zeit zu Zeit doch eine solche ausgeführt werden, um sich auch von der Konstanz des Nickelgehaltes zu überzeugen, dann sei hier speziell die elektrolytische Methode empfohlen, da einfache maassanalytische Nickelbestimmungsmethoden nicht existieren und die gewichtsanalytischen Proben zu umständlich sind. Ein Teil des vorhandenen Nickelbades kann aber nur dann direkt zur Bestimmung benützt werden, wenn es chlorfrei ist und nicht zu viel Citronensäure enthält, höchstens 0,5 pCt.

In dem letzteren Falle müsste zuvor das Nickel als Schwefelnickel mit Schwefelnatrium ausgefällt, der filtrierte Niederschlag in Salpetersäure aufgelöst und die Salpetersäure durch Schwefelsäure vertrieben werden.

Enthält das Bad aber nur Nickelammoniumsulfat und Borsäure, dann kann es sofort benutzt werden.

Es werden 20 ccm desselben mit 40 ccm Ammoniak (0,96 spez. Gew.) und mit 4 g Ammoniumsulfat versetzt und der Elektrolyse mit einer Stromdichte $ND_{100} = 0,7$ Amp. unterworfen. Nach beendigter Ausfällung, welche etwa 2—3 Stunden beansprucht und daran erkannt wird, dass nach dem Zusatz eines Tropfens Schwefelammonium zu einer kleinen Probe der Flüssigkeit keine Dunkelfärbung mehr eintritt, wird mit Wasser gut ausgespült, mit Alkohol und Äther nachgewaschen und bei 100° getrocknet. Das gefundene Gewicht des metallischen Nickels ergiebt mit 333 multipliziert den Gehalt an Grammen Nickelammoniumsulfat pro Liter Bad.

Daraus lässt sich natürlich ersehen, ob dem Bade noch Nickelammoniumsulfat zuzufügen sein wird oder ob etwa eine Verdünnung vorgenommen werden muss.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass, wenn eine solche Kontrolle der Nickelbäder beabsichtigt ist, ein neu herzustellendes Bad am besten durch Auflösen von 50—70 g Nickelammoniumsulfat und eventuellen Zusatz von 25 g Borsäure und Verdünnung zum Liter bereitet wird, weil gerade unter diesen Bedingungen die Analyse sehr einfach wird.

Ausser den hier betrachteten Bädern werden allerdings noch für einzelne Zwecke einige andere Metallbäder zu galvanostegischen Arbeiten benützt, so z. B. Zink-, Zinn-, Kobalt-, Eisen- und Platinbäder. Diese sind jedoch von geringerer Wichtigkeit und sollen deshalb auch hier nicht weiter betrachtet werden.

Aus dem Vorstehenden erhellt zur Genüge, wie notwendig es ist, dass der Galvanotechniker seine Bäder einer fortlaufenden Kontrolle unterzieht. Es darf aber nicht unterlassen werden, nochmals darauf hinzuweisen, dass zur Ausführung solcher Analysen ein gewisses chemisches Können gehört und vor allem auch Freude und Lust zur Arbeit und die nötige Übung. Möge sich der Galvanotechniker die Mühe nicht reuen lassen, auch noch diese Fertigkeiten sich anzueignen, er wird nicht nur besser und mit grösserem Verständnis in seinem schönen Berufe weiter arbeiten, sondern auch oftmals viel Ärger, Zeit und Geld sparen.

Referate.

Beiträge zum Studium der Akkumulatoren. G. Darrieus. (L'Electricien 1895. 215. 81.)

Prinzip der umkehrbaren Elemente.

Die elektrischen Akkumulatoren sind nichts anderes, als Elemente, analog allen bekannten Elementen, in welchen die mit der Zusammenstellung der sogen. Primär-Zellen verbundenen Manipulationen durch elektrolytische Vorgänge ersetzt sind.

Geht man von diesem Gesichtspunkte aus, so vereinfacht sich ihre Theorie ungemein und ihre Wirkung erklärt sich durch allgemein bekannte Überlegungen.

Es lassen sich, wie Verf. in Folgendem darthut, die Akkumulatoren in allen Stücken ohne Hilfe des elektrischen Stromes zusammensetzen; sie stimmen in diesem Punkte mit allen Elementen überein; nur die Eigenschaft, durch den Durchgang des Stromes wieder restauriert zu werden, verleiht ihnen unter diesen eine besondere Stellung und der richtige Name für sie wäre demnach statt „Akkumulator" „umkehrbares Element".

Zum besseren Verständnis seiner Ausführungen geht Verf. vom Voltameter aus:

Verbindet man (Fig. 1) die beiden Pole des Voltameters mit irgend einer Stromquelle, so wird

das angesäuerte Wasser desselben zersetzt und die beiden Röhren füllen sich, die eine mit Sauerstoff, die andere mit Wasserstoff, proportional den während der Versuchsdauer geleisteten Ampèrestunden.

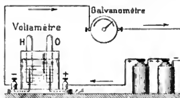


Fig. 1.

Wird der Strom unterbrochen, werden dann die beiden Pole unter sich verbunden und statt der ausgeschalteten Stromquelle ein Widerstand eingeschaltet (Fig. 2), so entsteht ein Strom, ein sogen. Sekundär-

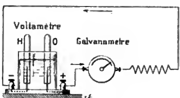


Fig. 2.

strom, der so lange im Schliessungsbogen vom Wasserstoff zum Sauerstoff geht, bis beide Gase verschwunden sind.

Durch diesen von Carlisle und Nicholson zuerst ausgeführten Versuch wurde der einfachste Typus des umkehrbaren Elementes geschaffen, das allen Akkumulatormodellen zu Grunde liegt.

Es wäre nicht nötig gewesen, die Röhren mit Hilfe des Stromes mit Gas zu füllen, die Gase hätten auch auf chemischem Wege hergestellt werden können: das Ergebnis wäre dasselbe gewesen. Der Apparat selbst ist nichts anderes, als die Grove'sche Gasbatterie, die erste umkehrbare Batterie.

Überhaupt kann man als Element eine Zusammenstellung bezeichnen, die aus einem Metall besteht, das den Zweck hat, verbrannt zu werden, und einem, meist sauerstoffreichen Stoff, der als Reservoir zum Verbrennen dient; das Ganze in einer leitenden Flüssigkeit.

In der Grove'schen Batterie ist das Metall Wasserstoff.

In Wirklichkeit sind die Erscheinungen nicht so einfach, wie hier in grossen Zügen geschildert. Infolge der elektrolytischen Nebenerscheinungen ist die Zahl der praktisch verwertbaren umkehrbaren Elemente eine beschränkte.

So würde die Grove'sche Gasbatterie das Ideal eines Erzeugers von elektrischer Energie sein, wenn sie nicht grosse Fehler hätte, die sie für die praktische Verwendung ungeeignet machen. Unter diesen ist der hervorragendste, dass sie nur durch die geringe Menge im Wasser gelösten Gases wirkt.

Es käme also vor allem darauf an, in der Flüssigkeit oder noch besser im „Schosse der Elektroden" die grösstmögliche Gasmenge in irgend einer Form aufzuspeichern. Was die negative Elektrode anbetrifft, so wäre der erste Gedanke, die wohl bekannten Eigenschaften gewisser Metalle, wie des Platins, resp. Platinschwammes, des Palladiums, Nickels etc., den Wasserstoff zu kondensieren, oder nach Graham, Hydrüre zu bilden, zu benutzen.

Berechnet man die Elektrizitätsmenge, welche dem Wasserstoffvolumen, das in einer negativen Elektrode so aufgespeichert werden könnte, entspricht, so findet man, da eine Elektrode aus Platinschwamm das 200fache ihres Volumens an Wasserstoff absorbiert, durch Vergleichung mit den negativen Elektroden bekannter Akkumulatoren bei viermal leichterem Gewicht eine siebenfach grössere Anzahl von Ampèrestunden. Es würde sich also für derartige umkehrbare Zellen eine äusserst günstige Prognose stellen lassen — wenn nicht ein gewaltiger Unterschied zwischen Theorie und Praxis statthätte.

In diesem Falle ist es die Ausbeute, resp. der Kostenpunkt für die Leistungen des Apparates, welcher unverhältnismässig ist und, wie sich zeigen wird, nicht verbessert werden kann.

Überzeugt, dass der Wasserstoff auch eine aktive Rolle in den Reaktionen der Entladung der Bleiakkumulatoren spiele, hat Verf. mit sehr porösen platinierten Kohlenelektroden Versuche angestellt. (Die Platinierung wurde durch Glühen mit Platinchlorid getränkter Kohlenplatten hergestellt.)

Die Resultate dieser Versuche lassen sich dahin zusammenfassen, dass, wenn das Aufnahmevermögen sehr zufriedenstellend war, die Ausbeute sehr schlecht war. Ausserdem hatte sorgfältiges Studium des Akkumulators einen sichereren Weg ergeben.

Verf. erwähnt sodann ausführlich die Arbeiten von Cailletet und Collardeau, über die in dieser Zeitschrift schon berichtet wurde*) und knüpft an dieselben folgende Betrachtungen:

Die erhaltenen Resultate, welche denen, die man mit den bekannten Akkumulatoren der Industrie erhält, bedeutend überlegen sind, würden der umkehrbaren von Cailletet und Collardeau modifizierten Grove'schen Batterie eine beträchtliche Bedeutung geben, wenn die Ausbeute, in Bezug auf den Kostenpunkt, dieses Apparates nicht mittelmässig wäre.

Es genügt eben nicht, wie Verf. ausführt, nur eine grosse Menge Energie in einem Apparate aufzuspeichern, sondern es ist wichtig, dass diese Energie ohne zu grosse Verluste wiedergewonnen werden kann.

Die mittlere, zur vollständigen Ladung einer Gaszelle nötige Potentialdifferenz steigt bis 2,3 Volt. Wenn Q die gelieferte Elektrizitätsmenge ist, so beträgt die zum Laden einer Zelle nötige Energie $2{,}3 \times Q$. Welches wird nun die wiedergewonnene Energie sein? Am Anfange der Entladung wird die elektromotorische Kraft der Zelle hoch und selbst grösser sein, als 2 Volt, aber dies ist nur vorübergehend, und die elektromotorische Kraft wird in einigen Minuten in demselben Masse, als sich Wasser bildet — was hier die einzige in Betracht kommende Reaktion ist —, fallen.

Bei der Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff werden 34,5 Calorieen frei, was nach dem Gesetze von Thompson einer elektromotorischen Kraft von

$$\frac{34{,}5}{23} = 1{,}5 \text{ Volt}$$

entspricht.

Die wirklich verwertbare mittlere Potentialdifferenz wird auch nicht höher sein und unter den bestmöglichen Bedingungen 1,2 oder 1,3 Volt betragen; die wiedergewonnene Energie ist demnach, wenn Q' die ausgegebenen Ampèrestunden bedeutet, $1{,}2 \times Q'$.

*) Siehe diese Zeitschrift 1895. 10. 201.

Das „Rendement" des Apparates ist demnach $\frac{1,2 \times Q'}{2,3 \times Q}$, was man auch $\frac{1,2}{2,3} \times \frac{Q'}{Q}$ schreiben kann. Nimmt man $\frac{Q'}{Q}$ zu 0,80 an, eine Ziffer, die bei Annahme von 1,2 Volt mittlerer Spannung sicher zu hoch ist, so erhält man als „Rendement-Maximum" der Zelle $0,52 \times 0,80 = 0,41$, eine unannehmbare Ziffer, wenn man bedenkt, dass derselben nicht einmal eine praktisch festgestellte Potentialdifferenz zu Grunde liegt.

Bei diesen Erwägungen wurde dazu weder der hohe Preis der Elektroden, noch der Gasverlust in Betracht gezogen.

Im übrigen haben auch Cailletet und Collardeau ausgesprochen, dass die von ihnen studierten Erscheinungen keine praktische Anwendung zulassen.

Da auch der Sauerstoff von der positiven Elektrode keine besseren Resultate ergiebt, so durfte damit wohl die Gaszelle als für praktische Zwecke nicht in Betracht kommend anzusehen sein, soweit Wasserstoff und Sauerstoff zur Anwendung gelangen.

In Fortsetzung seiner Betrachtungen will Verf. auf die an Stelle dieser Gase gewählten Körper und die Gründe ihrer Wahl eingehen. F.

Die neuesten Verbesserungen an den Akkumulatoren. (Elektrot. Rundsch. 1895. 9. 84.)

Die Kapazität von Bleiakkumulatoren, deren Platten mit Bleioxyden bestrichen sind, beläuft sich bekanntlich auf 3 bis 7 Ampèrestunden für ½ Kilogramm. Der auf der Ausstellung in Antwerpen ausgestellte Akkumulator, Patent des Herrn F. Ellermann, gab hingegen 15 Ampèrestunden aus, also das Doppelte der bisher erreichten Kapazität. Dieser Effekt rührt von der bedeutenden und gleichmässigen Porosität der aktiven Masse her. Herr Ellermann erreicht diese durch Zusatz von gewissen Salzen zu seinen Oxyden; die Salze lösen sich im Elektrolyten, wodurch in der Masse feine und gleichmässig verteilte Poren hinterbleiben.

Die Elektrizitätsgesellschaft in Gelnhausen hat einen ähnlichen Weg eingeschlagen. Sie erzielte grosse Porosität durch Mischen von Bleistaub mit indifferenten porösen Stoffen; da infolgedessen die Flüssigkeit die ganze aufgetragene Masse durchdringen kann, kann auch durch den Strom eine raschere und gründlichere Umwandlung herbeigeführt werden.

Einen der Beachtung werten Weg hat ferner Herrn Bandsept in Brüssel betreten, welcher Dichte des Materials mit Porosität zu verbinden sucht, wobei grössere Kapazität und raschere Formierung verbürgt wird.

Es wird zu diesem Zwecke die aufgetragene Masse (meist Bleipulver) nach dem Mischen mit einer löslichen Substanz stark gepresst; es findet dadurch eine Annäherung der Bleimoleküle statt und durch Auflösen der Salze im Elektrolyten wird grosse Porosität erzielt. Ausserdem wird die aktive Masse auf diese Weise sehr kompakt krystallinisch und fällt nicht ab. Die Versuche, welche mit diesem Akkumulator angestellt wurden, fielen sehr günstig aus. *L.*

Kupfer-Zink-Akkumulatoren für Strassenbahnen in Hagen i/W. (Elektrot. Anzeig. 1894. 9. 145.)

Bereits in voriger Nummer*) erwähnten wir, dass die Akkumulatorenfabrik A.-G. in Hagen i/W. zwei Versuchsstrecken in Hagen i/W. und Wien mit Kupfer-Zink-Akkumulatoren in Betrieb setzen wird. Über die Akkumulatoren selbst, sowie die damit erzielten Ergebnisse, liegen nach obiger Quelle nun folgende Mitteilungen vor.

*) Siehe diese Zeitschrift 1895. 11. 224.

Vom 27. Oktober 1891 ab ist den Herren Waddell, Entz und Phillips in Bridgeport (V. St. A.) unter No. 68915 ein Patent erteilt worden auf:

1. Die Isolierung und Versteifung der Elektroden von Kupfer-Alkali-Zink-Sammlern gegen die Glaswände durch einen ihre Seitenkanten umgebenden isolierten Draht, welcher an der Unterkante der Elektrode abgebogen ist, um letztere elastisch zu tragen und in Abstand von dem Gefässboden zu halten.

2. Die Isolierung des vorher erwähnten Drahtes durch Umhüllung desselben mit einem Faserstoffgewebe und Tränkung des letzteren mit einer Lösung von Wasserglas und kohlensaurem Kalk, zu dem Zwecke, eine widerstandsfähige und in der Sammlerflüssigkeit unlösliche Umhüllung zu erhalten.

In untenstehender Abbildung ist Fig. 3 eine Seitenansicht der Anode, Fig. 4 ein senkrechter Schnitt durch dieselbe.

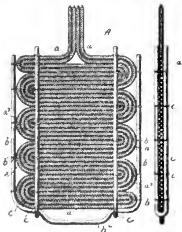


Fig. 3. Fig. 4.

Die ganze Anode ist mit *A* bezeichnet. Dieselbe ist aus einem Draht *a* hergestellt, welcher aus einem festen Kupferkern und einer Lage Kupferoxyd besteht, ausserdem enthält sie ein Kupferdrahtnetzwerk, in dessen Maschen das Kupferoxyd eingebettet ist. Ausserdem ist noch eine isolierende Hülle von geflochtener Baumwolle oder von einem anderen passenden Stoff vorhanden. Von diesem Draht werden zwei Stücke genommen, neben einander gelegt und hierauf durch Umbiegen in der Weise zusammengefaltet, dass die einzelnen Falten eine Drahtmatte bilden, deren Stärke überall gleich der Drahtdicke ist. Die Drahtenden können entweder an der Oberkante oder in der Mitte abgeführt werden (Fig. 3.)

So entsteht eine rechteckige Platte, deren Oberkante die Anschlussenden der Drähte enthält. Der Draht wird in dieser Form durch einen U-förmigen isolierten Draht *b* festgehalten, der an den Stellen, wo er die Bandfalten berührt, mit Garn u. s. w. festgebunden wird. Um die Matte in ihrer Ebene zu versteifen, werden zwei U-förmige, starre, isolierte Drähte *cc* über die Platten senkrecht zur Faltenrichtung geschoben. Die Schenkel dieser Drähte werden sodann durch Garnschlingen derart befestigt, dass durch sie die Platte wirksam zusammengehalten wird.

Der Umrahmungsdraht b ist unter der Platte zwischen den Drähten $c\ c$ nach unten eingebogen, wie bei b^2 ersichtlich. Derselbe soll dadurch der Platte als Fuss dienen, und sie gleichmässig frei über dem Boden der Zelle tragen. Die Bindedrähte b und c sind mit einem Überzug von mit Kalk oder Wasserglas behandelter Baumwolle umflochten. Wenn ein solcher Draht in eine Lösung gebracht wird, die Potasche enthält, so wird er sehr steif und dauerhaft, da der Kalk und das Wasserglas in eine glasige steinharte Masse verwandelt werden. Dies soll auch ganz bedeutend die Dauerhaftigkeit sowie die Isolirfähigkeit erhöhen. Die Kathode des Waddell-Ents Akkumulators besteht aus einem stark verzinkten Stahldrahtgewebe, der Elektrolyt aus Zink-Kalilauge; das Gefäss ist aus verzinktem Stahlblech hergestellt.

Dasselbe ist luftdicht verschlossen, um zu verhindern, dass sich die in der Luft enthaltene Kohlensäure mit der Kalilauge verbindet und diese hierdurch unwirksam wird.

Bei der Ladung und Entladung dürften folgende chemische Vorgänge eintreten:

Entladung: Die Kalilauge verbindet sich mit dem Zink zu Dikaliumzinkoxyd:

$$Zn + 2\,KOH = Zn\,(OK)_2 + 2\,H.$$

Es wird also Wasserstoff gebildet. Der Wasserstoff verbindet sich im Entstehen mit dem Sauerstoff des Kupferoxydes zu Wasser. Das Kupferoxyd wird zu metallischem Kupfer reduziert.

$$Cu\,O + 2\,H = Cu + H_2\,O.$$

Ladung: Sämtliche durch die Entladung entstandenen Verbindungen werden in den Anfangszustand zurückgebildet, also Kupfer in Kupferoxyd und die Zinkkalilösung in Zink und Kalilauge

$$Zn\,(O\,K)_2 + H_2\,O = Zn + 2\,K\,O\,H + O$$
$$Cu + O = Cu\,O.$$

Um bei der Ladung einen gut haftenden Zinkniederschlag auf der Kathode zu erhalten, ist eine Erwärmung des Elektrolytes auf ca 50° C. erforderlich. Durch die Erwärmung soll bei der Ladung die Cirkulation der Zinkkalilauge vermehrt und gleichzeitig die Occlusion des Sauerstoffes durch das poröse Kupfer ohne Oxydbildung verhindert werden.

Die Hagener Versuchswagen sind für je 26 Personen eingerichtet und besitzen, unter den Sitzbänken angeordnet, je 88 Akkumulatoren.

Jede Zelle enthält 6 Anoden und 7 Kathoden; die Dimensionen sind 320 mm Höhe, 205 mm Breite und 110 mm Tiefe. Das Gesamtgewicht einer Zelle beträgt ungefüllt 7 kg, gefüllt 14 kg, das Gesamtgewicht der Batterie 1,4 t, d. h. ungefähr die Hälfte einer entsprechend grossen Batterie von Bleiakkumulatoren, und das Gewicht des besetzten Wagens 7 t. Die Spannung einer Zelle ist 0,85—0,88 Volt, die Kapazität normal 250, maximal 300 Ampèrestunden. Die Ladung einer Batterie, welche mit 0,9 Volt pro Zelle beginnt und bei 1 Volt beendet ist, soll für 33 Wagenkilometer ausreichen.

Über die Hoffnungen selbst, welche die Akkumulatorenfabrik Hagen i/W. an die Zukunft der Kupfer-Zink-Akkumulatoren knüpft, teilt dieselbe folgendes mit:

„Wir sind im vergangenen Jahre in die Fabrikation von Kupfer-Zink-Akkumulatoren, System Waddel-Entz eingetreten, welche vorzugsweise elektrischen Traktionszwecken dienen sollen. — Noch im Monat Dezember vorigen Jahres wurde eine Strecke von 5 km der hiesigen Tramway mit diesem neuen Akkumulatorensystem ganz in Betrieb gesetzt und 2 Wagen gleichen Systems sind seit Mitte Dezember probeweise in Wien in Betrieb. An der Hand von Betriebsdaten werden wir darthun, dass die Traktion mittelst dieser neuen Akkumulatoren neben der grössten Betriebssicherheit sich billiger als Pferdebetrieb und nicht theuerer als jedes andere elektrische Traktionssystem durch ihre Betriebskosten stellt.

Nach der gegenwärtigen Lage und den Aussichten der Elektrotechnik steht zu erwarten, dass der Absatz ein sich stetig steigernder ist." —

Über die Anordnung der Akkumulatoren zum Betriebe der beiden Wagen der Wiener Versuchsstrecke entnehmen wir einer ausführlichen Abhandlung in der „Zeitschrift für Elektrotechnik" (Wien 1895. III. 65.) folgende Angaben über die Elemente und die Schaltung derselben.

Das Elementgefäss ist ein Stahlblechkasten von $1/2$ mm Dicke, die Kastenhöhe ist 320 mm, die Breite 110 mm und die Länge 200 mm. In jedem Gefässe sind sechs positive und sieben negative Platten in abwechselnder Reihenfolge montiert. Die negativen Platten sind einfache Stahlgewebe von $1/2$ mm Dicke. Die positiven Platten dagegen bestehen aus einer Art Kupferseil, die von je einem Baumwollsack umgeben sind. Die Kapazität eines solchen Elementes beträgt ca. 300 Ampère-Stunden und die nutzbare Spannung ca. 0,77 Volt.

In jedem der Tröge, die unter den Sitzen im

Fig. 5.

Wagen eingeschoben werden, befinden sich 68 Elemente. Zu einem Wagen gehören zwei Tröge, so dass ein Wagen mit 136 Elementen ausgerüstet ist.

Während es bis jetzt bei den verschiedenen Versuchen, die mit Blei-Akkumulatoren-Wagen gemacht worden sind, üblich war, die Akkumulatorentröge seitlich in die Wagen zu bringen, ist bei den amerikanischen Wagen der Waddel-Ents Co. die Anordnung getroffen, die Akkumulatorentröge vor Stirn heranszuziehen. Diese Anordnung erleichtert zweifelsohne die Auswechslung ungemein, indem die dazu notwendigen maschinellen Einrichtungen begreiflicherweise einfachster Natur werden.

Die 136 Elemente eines Wagens sind in vier Reihen angeordnet (Fig. 5) und folgendermassen geschaltet:

Die mittelsten vier Zellen der beiden Innenreihen sind hintereinander geschaltet, dies ergiebt eine Batterie von acht hintereinander geschalteten Zellen, welche zur Magneterregung des Motors und zur Beleuchtung des Wagens mittelst Glühlampen dienen. Je eine Aussenreihe von 17 Zellen ist mit einer Innenreihe von 15 Zellen zu einer Batterie vereinigt. Auf diese Weise entstehen ausser der Erreger und Beleuchtungs-Batterie vier unabhängige Batterien von je 32 Zellen, deren Endpole durch entsprechend starke Kupferdrähte zu dem Umschalter geleitet sind. B.

Darstellung von Calciumcarbid. (L'Eclairgae Electrique 1895. 3. 127.)

Bereits in einer früheren Nummer dieser Zeitschrift*) wurde über das von Moissan dargestellte Calciumcarburet und seine Eigenschaften berichtet. Inzwischen ist es Willson gelungen, unter anderen Verhältnissen Calciumcarbid darzustellen. Über dessen Versuche und die an dieselben geknüpften Folgerungen entnehmen wir Folgendes:

Willson versuchte metallisches Calcium im elektrischen Ofen darzustellen, und erhielt, als er ein einfaches Gemenge von Kalk und Kohle der durch einen Strom von 4000 bis 5000 Ampères hervorgebrachten Hitze unterwarf, eine homogene geschmolzene Masse, welche beim Erkalten fest und pulverig wurde. Die Analyse ergab, dass der Körper Calciumcarbid von grosser Reinheit sei und dass ihm die Formel CaC_2 zukomme. Wirft man dasselbe in Wasser, so zersetzt es sich unter Bildung von Calciumhydroxyd und Acetylen



$$CaC_2 + 2 H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2.$$

Wyath äussert sich über diese Versuche im „Engineering and Mining Journal" (15. Dez. 1894) dahin, dass diese Methode der Acetylendarstellung im Grossen und zu billigem Preise eine der wichtigsten Umwälzungen bedeutet, welche Elektriker auf chemischem Gebiete hervorgebracht haben, und der Entdecker hat bereits eine Gesellschaft gegründet, um Acetylen im Grossen nach dieser Methode herzustellen.

Der zu diesem Zwecke von Willson hergestellte elektrische Ofen unterscheidet sich nicht wesentlich von anderen Modellen; er enthält nur einige Abänderungen, die eine möglichst gute Ausbeute verbürgen sollen. Es liegt der Schwerpunkt darauf, dass der Lichtbogen mit dem Teile des Gemenges, welches in Behandlung ist, in unmittelbarer Berührung steht und dass überschüssige Kohle heftigen Schwankungen des elektrischen Widerstandes vorbeugt.

Bezüglich des Preises für das Acetylens führt Wyath auf Grund täglicher Erfahrungen folgendes an:

Die Willson-Aluminium-Compagnie kann eine Tonne (von 2000 lbs = 908 kg) Calciumcarbid aus einem Gemische von 545 kg Kohlenstaub und 908 kg calcinierten Kalkes darstellen; hierzu sind 12 Stunden lang 180 elektrische Pferdekräfte nötig. Diese Zahlen weichen von den theoretischen, sowie den von Moissan nach seinen eigenen Versuchen angegebenen nicht wesentlich ab.

Der Preis des Calciumcarbids und Acetylens lässt sich demnach mit genügender Sicherheit folgendermassen berechnen:

545 kg Kohlenstaub	12 frcs	50 cs
905 kg gepulverter calcinirter Kalk	20 „	— „
180 el. Pferdekräfte, durch Wasserkraft erzeugt, pro Stunde à 2 frcs 50 cs während 12 Stunden	30 „	— „
Sonstige Kosten	12 „	50 „
Preis von 908 kg CaC_2	75 frcs	— cs

Der Preis einer Tonne (von 1000 kg) Acetylen betrüge demnach 200 bis 205 frcs.

Das spezifische Gewicht des Calciumcarbids beträgt bei 18° C 2,22; es ist fast in allen bekannten Mitteln unlöslich. Seine charakteristischen Eigenschaften sind noch nicht vollkommen studiert.

Es hat sich ergeben, dass es bei höherer Temperatur als Rotglut sich mit Eisen verbindet, eine Thatsache, die für die Stahlindustrie vielleicht nicht unwichtig sein dürfte. In einer Atmosphäre von Chlor, Brom, oder Jod verbrennt es bei 245°, 350° resp. 305°. In trocknem Chlorwasserstoff brennt es unter Wasserstoffentwicklung. Geschmolzenes Chromsäureanhydrid bildet unter Flammenerscheinung Koldendioxyd, eine Lösung von Chromsäure ergiebt Acetylen.

Kaliumchlorat- und Nitrat oxydieren das Calciumcarbid bei Rotglut unter Bildung von kohlensaurem Kalk; Bleisuperoxyd oxydiert es ebenfalls unter Flammenerscheinung schon bei niedrigerer Temperatur als Rotglut; das reduzierte Blei enthält Calcium und wird entflammt, wenn man es bei gewöhnlicher Temperatur mit Bleichromat behandelt. Ohne auf die weiteren Betrachtungen über das Acetylen, welche nicht mehr elektrochemischer Natur sind, einzugehen, sei, um den Umschwung, den das Calciumcarbid in der chemischen Grossindustrie noch hervorbringen dürfte, anzudeuten, nur noch erwähnt, dass aus Acetylen und Stickstoff direkt Blausäure dargestellt werden kann, also das Ausgangsprodukt wichtiger organischer Körperklassen. Ferner lässt sich daraus Äthylen, aus diesem Schwefelsäureäthylester, Alkohol u. s. w. gewinnen. Acetylen selbst giebt vorzügliches Leuchtgas.

Die Versuche der „Electric-Gas-Company" haben ergeben, dass eine kleine Tonne Calciumcarbid nach dem Mischen mit einer passenden Luftmenge, ein Gas von gleicher Leuchtkraft wie 2831,68 m^3 gewöhnliches Leuchtgas ergeben. (22 bis 25 Kerzen, 465 Liter).

Mit den Transportkosten etc. würde der Cubikmeter solchen Gases auf ca. 51—54 cs. zu stehen kommen.

Auch in Deutschland soll man beabsichtigen, der Fabrikation dieses Gases näher zu treten.

Im Verein zur Beförderung der Gewerbefleisses teilt Herr Dr. Frank-Charlottenburg über die Verhältnisse, wie sich dieselben in Deutschland stellen würden, folgendes mit: (Elektrot. Anz. 1895. 12. 206.)

„Die Gasfabrikation, welche bisher die Elektrizität als ihren Gegner betrachten musste, soll in Zukunft mit deren Hilfe eine so wesentliche Vereinfachung und Verbesserung erfahren, dass die Herstellungskosten bei Ersparnis an Kohlen und Erhöhung der Leuchtkraft von 135 auf 80 Mk. pro 2800 cbm Gas sich reduzieren werden. Das Mittel dazu soll

*) Siehe diese Zeitschrift. 1894. 3. 51.

das Calciumcarbid, der Calcium-Kohlenstoff, eine neue Kohlenstoffverbindung, bezw. das aus dieser hergestellte Acetylen-Gas gehen. Calciumcarbid ist ebenso wie Acetylen seit Langem bekannt, doch war seine Herstellung bisher eine sehr schwierige. Moissan und Willson haben nun aber gezeigt, dass man diesen Stoff mittels der Hitze des elektrischen Bogens direkt aus Ätzkalk und Kohle zu so billigen Preisen herstellen kann — zu 68 Mk. pro Tons frei Berlin —, dass seine Anwendung für die Technik dadurch möglich wird. Die Gewinnung des Acetylengases aus dem Calciumcarbid ist eine höchst einfache, und in der Gasanstalt der Zukunft werden alle Retorten, Reinigungsapparate (?) und dergleichen überflüssig sein. Zur Gaserzeugung genügt ein einfaches Übergiessen von Wasser, man braucht somit nur Löschkästen — allerdings von grossen Dimensionen — und Gasometer. Die Leuchtkraft des Acetylengases ist gleich 22—25 Kerzen, während unser Berliner Steinkohlengas nur 16 Kerzen Leuchtkraft hat. Aus einer Tonne Calciumcarbid kann man die gleiche Menge Gas erzeugen wie z. Zt. aus 10 Tonnen Kohlen; die Herstellung des Calciumcarbids aber erfordert selbst wieder nur 5 Tonnen Kohlen, es wird also gerade die Hälfte der Kohlen gespart. Ein weiterer Vorteil ist der, dass man für die Calcium-Kohlenstoffgewinnung jede beliebige Art Kohle verwenden kann, während zur Steinkohlenleuchtgas-Fabrikation bekanntlich nur beste Qualität benutzt werden kann. Interessanter und von noch höherer wissenschaftlicher Bedeutung aber sind die Aussichten, welche sich für Darstellung von Körpern aus Acetylen eröffnen, die bisher der organischen Natur entnommen werden mussten. So kann nach einer vom Vortragenden aufgestellten theoretischen Berechnung aus zwei Tons Calciumcarbid dieselbe Menge Alkohol gewonnen werden, wie aus der bei einer guten Ernte pro Hektar gewonnenen Kartoffelmenge von 16000 Kilo. Ebenso kann man auch Eiweissstoffe aus Calciumcarbid herstellen. Jedenfalls ist die noch bis vor Kurzem als ein Traum der Theoretiker betrachtete Idee, die zur Ernährung des Menschen nötigen Stoffe auf rein chemischem Wege herzustellen, durch die von Moissan und Wilson gefundene billige Gewinnung des Acetylens um ein Bedeutendes der Verwirklichung näher gerückt, und sind der chemischen, wie der elektrischen Technik damit Aufgaben von ungeahnter Grösse und Bedeutung erwachsen."

Über die Kosten und die Art der Beleuchtung mit Calciumcarbid entnehmen wir der „Zeitschrift für Beleuchtungswesen" (1894. 9.): „Nach der Berechnung Morton's kostet die Tonne Carbocalcium in ihrer Herstellung gegen 30 Mk. und liefert dieses Quantum durch einfache Zersetzung mit Wasser gegen 300 kbm Acetylen-Gas, so dass sich der Kubikmeter auf etwa 26 Pf. stellen würde; da die Leuchtkraft dieses Gases aber 15 mal so gross ist wie jene des Steinkohlengases, so kommt ein Kubikmeter desselben, einen Steinkohlengas-Preis von 16 Pf. zu Grunde gelegt, dem Werte von 15 kbm Leuchtgas gleich, die sonst 2,40 kosten, hier aber durch einen Kubikmeter Gas, der 26 Pf. kosten würde, ersetzbar sind. Unwillkürlich wird man sich nunmehr die Frage vorlegen, warum man denn, wenn dieses Leuchtgas indirekt erst durch elektrische Kraft erzeugt werden muss, diese nicht lieber gleich zur Beleuchtung verwendet. Der Vorteil liegt eben darin, dass das Carbocalcium eben auch nichts anderes als eine aufgespeicherte chemische Energie, einen Akkumulator, darstellt, in dem die Elemente durch grosse elektrische Kraft zu der betreffenden Verbindung gezwungen wurden und welche Energie wieder frei wird, wenn man die Verbindung zersetzt. Morton empfiehlt daher, aus dem Carbocalcium Stifte zu formen, die wie Kerzen vorrätig gehalten und verkauft, in besondere Leuchter einzusetzen und anzufeuchten wären, um die Gasentwickelung zu veranlassen, so dass das ausströmende Gas nur entzündet zu werden braucht, mithin ein einfacher, dazu konstruierter Leuchter die ganze Gasanstalt bildete; auch zum Betriebe von Gasmotoren würden sich solche Patronen für die Entwickelung des nötigen, sehr effektiven Gases sehr gut eignen, ebenso zum Betriebe von dergleichen Fahrrädern und anderen Wagen; zur Beleuchtung von Eisenbahnkupees möchte das Carbocalcium ebenso vortrefflich zu verwenden sein. Die Elektrizitätswerke, welche bei Tage ihre Kraft nicht ausnutzen, könnten alsdann Carbocalcium fabrizieren, so dass der neue Stoff die Elektrotechnik nicht schädigen, sondern ihr durch den Verkauf solcher „Gaskerzen" noch nützen würde. Aber auch zur Erhöhung der Leuchtkraft von Steinkohlengas könnte das so gewonnene Acetylen benutzt werden. Freilich fehlen dem Acetylen auch nicht einige sehr nachteilige Eigenschaften; vor allem dessen Giftigkeit, die der des Kohlenoxydes kaum nachsteht, wie das Gas auch, mit Kupfer (oder Messing) in Berührung gebracht, eine heftig explodierende Verbindung mit diesem Metall eingeht."

M. Kr.

Die Walker-Wilkins-Batterie W. R. Cooper. (The Electrician. 1895. 872. 389.)

Aus dem Bericht Prof. Jamison's über diese Batterie, welche in England grosses Aufsehen erregt hat, entnimmt Verf. folgende Thatsachen.

Die Batterie, nach dem Patente eine Batterie „ohne Polarisation", besteht aus einem Zinkcylinder in einer Lösung von Ätzkali, welcher in einer grösseren Thonzelle steht, die wiederum in einem durchlöcherten Aussengefäss sich befindet. Der Raum zwischen diesen beiden wird durch einen durchlöcherten Nickelcylinder eingenommen, welcher die negative Elektrode bildet und mit seiner inneren Seite in gepulverte Kohle, mit der äusseren in Kohlenstückchen gepackt ist. Nachdem die Ätzkalilösung durch die poröse Zelle gedrungen ist, durchsickert sie die Kohle und tropft in das irdene Standgefäss ab; der innere leitende Zusammenhang wird durch die angefeuchtete Kohle hergestellt. Die E. M. K. beträgt ungefähr 1,4 Volt und der innere Widerstand ist gering.

Jede Zelle, die andauernden Strom geben soll, sollte mehr oder weniger frei von Polarisation und Lokalvorgängen mit hoher E. M. K. sein; ferner soll sie geringen inneren Widerstand besitzen, einfach, kompakt und billig sein.

Trotzdem diese Zelle auf den ersten Blick nicht besonders grosse Polarisation zu besitzen scheint, ist sie doch nicht so frei davon, wie das Edison-Lalande-Element. Die Walker-Wilkins-Batterie enthält kein Mangansuperoxyd oder andere oxydierende Stoffe; die Depolarisation wird nur durch atmosphärischen Sauerstoff hervorgebracht. Der Gebrauch der Luft zu diesem Zweck ist nichts Neues. Dieselbe wurde schon früher in einer Zelle gebraucht*), welche aus Zink in Ätzkali, beides in einer porösen Zelle, und einem um diese poröse Zelle gewundenen Silberdraht, der der Luft frei ausgesetzt war, bestand.

Da bei der vorliegenden Zelle der freie Luftzutritt etwas gehindert scheint, so geschieht vielleicht der grössere Teil der Polarisation durch die vorher von der Kohle absorbierte Luft, und es wäre demnach anzunehmen, dass die Polarisation nach Erschöpfung der ersten oder zweiten Beschickung wachsen würde. Wenn eine Leclanché-Zelle durch einen Widerstand von 10 Ohm kurzgeschlossen wird,

*) The Electrician I. 1878.

bis der Strom auf die Hälfte seines ursprünglichen Betrages fällt, und dann neu beschickt wird, so ist die Polarisation eine bedeutend grössere. Dies rührt nicht von der Erschöpfung des Oxydes her, sondern von der Ansammlung freien Wasserstoffes in der Kohle. Wenn solche Verhältnisse schon bei Zellen mit eigenem Depolarisator eintreten, so ist anzunehmen, dass diese Zelle sich nich rasch erholen wird, wenn einmal Polarisation eingetreten ist, eine Annahme, welche durch die Untersuchungen Prof. Jamison's bestätigt wird.

Zwei Bedingungen müssen erfüllt sein, wenn eine Depolarisationsmasse gute Wirkung haben soll, und zwar muss 1. die wirksame Oberfläche gross sein, 2. soll die chemische Wirkung eine bedeutende sein.

Die erste Bedingung ist hier wohl erfüllt, was aber die zweite anbetrifft, so sollte durch die chemischen Vorgänge dem Strome noch Energie zugeführt werden, wie dies z. B. in der Daniell'schen Zelle der Fall ist, wo die E. M. K. grösser ist, als die einer gewöhnlichen Zink-Kupferverbindung.

Wenn eine gewöhnliche Leclanché-Zelle mit einer Lösung von Ätzkali angefüllt wird, anstatt mit Salmiak, so resultiert eine E. M. K. von ungefähr 1,4 Volt. Wird aber statt der negativen Elektrode Kupferoxyd substituiert, wie im Edison-Lalande-Element, so beträgt die E. M. K. nur ca. 0,75 Volt. Dies ist ein weiterer bei der Kraft einer Depolarisationsmasse in Betracht kommender Punkt. Mangansuperoxyd giebt seinen Sauerstoff schneller ab als Kupferoxyd, infolgedessen wird die Energie des Stromes vermehrt. Könnte man im Lalande-Elemente anstatt Kupferoxyd ein „Kupfersuperoxyd" anwenden, so würde auch dessen E. M. K. grösser sein.

Die Lokalvorgänge im Walker-Wilkins-Elemente sind, wie bei allen Elementen, bei denen Ätzkali zur Anwendung gelangt, nur von untergeordneter Bedeutung. Deshalb eignet es sich auch für viele Zwecke als Elektrizitätsquelle. Die Zelle ist jedoch keineswegs so einfach konstruiert, als wünschenswert wäre, und der Gebrauch von Nickel als negative Elektrode trägt dazu bei, die Kosten des ohnehin nicht billigen Elementes zu vergrössern. Ein Vorteil ist hingegen die E. M. K., welche viel höher ist, als die des Edison-Lalande-Elementes.

Am Schlusse des Berichtes ist die Meinung ausgesprochen, dass die Zelle „sehr brauchbar sein wird, zum Treiben von Elektromotoren, zu elektrischer Beleuchtung und zum Niederschlagen von Metallen auf elektrischem Wege, da, wo Maschinen und Dynamos nicht zulässig sind."

Es scheint demnach nicht ganz sicher, ob dieses Element mehr Erfolg haben wird als seine Vorgänger.*)

B.

Internationale elektrische Masseinheiten. (Elektrot. Ztschr. 1895. S. 63.)

Dem Berichte über die Verhandlungen des Internationalen Elektrischen Kongresses in Chicago entnehmen wir als wichtiges Ergebnis desselben die folgenden, vom Kongress angenommenen Definitionen der elektrischen Masseinheiten.

Die Beschlüsse über diesen Punkt lauten in möglichst wortgetreuer Übersetzung:

„Es wird beschlossen, den verschiedenen, auf dem Internationalen Elektrikerkongresse durch Delegierte vertretenen Regierungen die Annahme der folgenden Einheiten als gesetzliche Einheiten für elektrische Messungen zu empfehlen.

Als Einheit des Widerstandes das internationale Ohm, welches 10^9 Widerstandseinheiten des CGS-Systems elektromagnetischer Einheiten gleich ist und dargestellt wird durch den Widerstand, welchen eine Quecksilbersäule von 14,4521 g Masse, konstantem Querschnitt und 106,3 cm Länge bei der Temperatur des schmelzenden Eises einem unveränderlichen elektrischen Strom darbietet.

Als Einheit des Stromes das internationale Ampère, welches $\frac{1}{10}$ der Stromeinheit des CGS-Systems elektromagnetischer Einheiten ist und welches für praktische Zwecke hinreichend genau dargestellt wird durch den unveränderlichen Strom, welcher aus einer wässerigen Silbernitratlösung und in Übereinstimmung mit der beigegebenen Spezifikation 0,001118 g Silber per Sekunde niederschlägt.

(Anm. In der nachstehenden Spezifikation bedentet der Ausdruck Silbervoltameter eine Apparatenanordnung, mittelst deren ein elektrischer Strom durch eine Lösung von Silbernitrat in Wasser hindurchgesandt wird, das Silbervoltameter misst die gesamte Elektrizitätsmenge, welche während der Dauer des Versuches hindurchgegangen ist, und wenn man diese Dauer notiert, so kann das Zeitmittel des Stromes, oder, wenn der Strom konstant gehalten wurde, der Strom selbst daraus abgeleitet werden.

Bei der Anwendung des Silbervoltameters zur Messung von Strömen von etwa einem Ampère sind die folgenden Einrichtungen anzuwenden.

Die Kathode, auf welcher das Silber niedergeschlagen werden soll, soll die Form einer Platinschale von nicht weniger als 10 cm Durchmesser und 4 bis 5 cm Tiefe haben.

Die Anode soll eine Platte aus reinem Silber von etwa 30 cm² Fläche und 2 oder 3 mm Dicke sein.

Dieselbe soll horizontal in der Flüssigkeit nahe an der Oberfläche der Lösung durch einen Platindraht, welcher durch Löcher in der Platte an gegenüberliegenden Ecken hindurchgeht, gehalten werden. Um zu verhüten, dass das aufgelöste Silber, welches sich an der Anode bildet, auf die Kathode fällt, ist die Anode mit reinem Filtrierpapier, welches an ihrer Rückseite mit Siegellack befestigt wird, zu umhüllen.

Die Flüssigkeit soll aus einer neutralen Lösung von reinem Silbernitrat bestehen, die etwa 15 Gewichtsteile Nitrat auf 85 Teile Wasser enthält.

Der Widerstand des Voltameters ändert sich während des Stromdurchganges etwas. Um zu verhüten, dass diese Änderungen eine zu grosse Wirkung auf den Strom haben, ist in den Stromkreis ein gewisser Widerstand ausser demjenigen des Voltameters einzuschalten. Der gesamte metallische Widerstand des Stromkreises soll nicht weniger als 10 Ω betragen.)

Als Einheit der elektromotorischen Kraft das internationale Volt, welches die elektromotorische Kraft ist, die, konstant auf einen Leiter vom Widerstande eines internationalen Ohm angewandt, den Strom von einem internationalen Ampère hervorbringt, und welches für praktische Zwecke hinreichend genau durch $\frac{1000}{1434}$ der elektromotorischen Kraft zwischen den Polen oder Elektroden des als Clark-Element bekannten und nach beigegebener Spezifikation zusammengestellten galvanischen Elementes bei der Temparatur von 15° C. dargestellt wird.

Als Einheit der Elektrizitätsmenge das internationale Coulomb, welches die Elektrizitätsmenge ist, die durch einen Strom von einem internationalen Ampère in einer Sekunde befördert wird.

Als Einheit der Kapazität das internationale Farad, welches die Kapazität eines Kondensators ist, der durch eine Elektrizitätsmenge von einem internationalen Coulomb auf ein Potential von einem internationalen Volt geladen wird.

Als Einheit der Arbeit das Joule, welches

gleich 10^7 Arbeitseinheiten im CGS-System ist und welches für praktische Zwecke hinreichend genau durch die Energie dargestellt wird, die in einer Sekunde durch ein internationales Ampère in einem internationalem Ohm aufgewendet wird.

Als Einheit des Effektes das Watt, welches gleich 10^7 Effekteinheiten im CGS-System ist und welches für praktische Zwecke hinreichend genau durch die Arbeit dargestellt wird, welche von einem Joule per Sekunde geleistet wird.

Als Einheit der Induktion das Henry, welches die Induktion in einem Stromkreise ist, wenn die in diesem Stromkreise induzierte elektromotorische Kraft ein internationales Volt ist, während der induzierende Strom in dem Verhältnis: ein Ampère per Sekunde variiert.



Elektrolytische Gewinnung von Gold und Silber.
(Elektrot. Anzeig. 1895. 8. 126.)

In Ergänzung unserer früheren Mitteilungen über das Verfahren der Firma Siemens & Halske in Transvaal*) entnehmen wir dem „Elektrot. Anz." weitere Mitteilungen über die Gewinnung von Gold und Silber nach dem Quecksilberverfahren.

Die Nachteile des Cyanidverfahrens bestehen hauptsächlich darin, dass das zur Fällung von Gold und Silber aus Cyanidlösungen angewandte Zink nach kurzer Zeit nicht mehr einwirkt, so dass es nötig ist, neue Cyanidmengen zuzufügen, wodurch Material verschwendet wird. Ausserdem ist die Ausfällung keine vollständige. Grosse Verluste entstehen auch beim Trocknen und Schmelzen des sogenannten Zinkschlammes. Es ist daher interessant, ein Verfahren kennen zu lernen, welches in der West Side-Grube der Tombstone Mill & Mining Company in Tombstone, zur Anwendung kommt, und welches die oben erwähnten Übelstände vermeiden soll, indem das Gold, resp. Silber als Amalgam gewonnen wird.

Der Prozess besteht in Folgendem: Das goldführende Gestein wird zerkleinert, gemahlen, und in Behälter mit herausnehmbarem Boden gebracht; dasselbe wird dann mit einer Lösung von Cyankali und anderen Chemikalien von bekanntem Prozentgehalt in der Weise behandelt, dass man sie mehrere Stunden lang je nach dem Gehalt des zu extrahierenden Edelmetalles stehen lässt. Darauf wird die Flüssigkeit abgelassen, und eine neue Lösung derselben Art aber von geringerer Konzentration hinzugefügt, welche ebenfalls nach einer gewissen Zeit abgezogen wird. Zuletzt wird der Schlamm noch mit reinem Wasser ausgewaschen. Der Rückstand, welcher nun kein Edelmetall mehr enthält, wird herausgenommen, eine neue Quantität zerkleinerten Gesteines zugegeben und von neuem dem soeben beschriebenen Verfahren unterworfen. Dieses Verfahren selbst beruht auf folgendem chemischen Vorgange

$$2\,Au + 4\,K\,Cy + O + H_2O = 2\,K\,Au\,Cy_2 + 2\,KOH.$$

Die abfiltrierten Lösungen, sowie das Waschwasser werden gesammelt und nach dem Fällgefässe fliessen lassen. Dieses Gefäss kann aus Glas, Eisen oder Holz angefertigt werden und ist entweder von runder, ovaler oder rechtwinkliger Gestalt, wie in Fig. 6 wo es durch das untere Gefäss dargestellt wird, und ist in fünf Abteilungen zerlegt.

Am Boden dieses Gefässes befinden sich in jeder Abteilung den Längsseiten parallel verlaufende Rinnen von ca. 12,5 mm Tiefe, welche zur Aufnahme des Amalgams bestimmt sind und der durchfliessenden Lösung eine bestimmte Richtung zuweisen.

Die in der Mitte liegende Abteilung enthält die aus Blei oder einem anderen Metall hergestellte Anode sowie den Elektrolyt. Die Anode ist an einem beweglichen Gestell angebracht, so dass sie je nach Bedarf durch die an den Enden befindlichen Schrauben höher oder tiefer gestellt werden kann. Der Elektrolyt selbst besteht aus einer gesättigten Lösung von Alkalimetallen und alkalischen Erden. Der Boden des Gefässes ist von einer Quecksilber-Schicht von ca. 12,5 mm bedeckt; in diese tauchen die betreffenden Scheidewände ein. Amalgamierte Kupferstreifen oder -Scheiben werden mit dem Quecksilber in Kontakt gebracht resp. ragen über die Quecksilberschicht empor, um der Gold-Cyanlösung den Kontakt zu ermöglichen.

Von den Elektroden, welche mit der Dynamo verbunden werden, besteht die Anode aus Blei, die Kathode aus Quecksilber. Zur Anwendung kommt ein Strom von 100 bis 125 Amp. bei niedriger Spannung, welche genügt, um den Elektrolyt zu zersetzen.



Fig. 6.

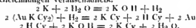
Da an der Anode sich Gas ansammelt, so entsteht eine gewisse Bewegung in der Flüssigkeit, wodurch stets neue gesättigte Lösung des Elektrolytes zugeführt wird und dadurch der Prozess ohne Unterbrechung fortdauert.

Die obenerwähnte Lösung von $K\,Au\,Cy_2$ und Kalilauge, welche nach dem Auslaugungsprozess gesammelt und dann in das Fällgefäss geleitet wird, passiert das Quecksilber; sobald die Zersetzung des Elektrolytes durch den elektrischen Strom erfolgt ist, tritt das Gold und Silber aus seinen Verbindungen aus, vereinigt sich mit dem Quecksilber zu Amalgam, welch letzteres sich auf den oben erwähnten Kupferstreifen niederschlägt.

Da man nach Bedarf stets neue Mengen von Goldlösung resp. Cyankali hinzufügen kann, so dass

*) Siehe diese Zeitschrift 1894. 10. 203.

sich der erforderliche Prozentgehalt konstant erhalten lässt, so geht die Reaktion ohne Unterbrechung vor sich. Der chemische Prozess wird durch nachfolgende Gleichungen veranschaulicht.



$$2\,K + 2\,H_2O = 2\,KOH + H_2$$
$$2\,(Au\,K\,Cy_2) + H_2 = 2\,K\,Cy + 2\,H\,Cy + 2\,Au$$
$$2\,H\,Cy + 2\,KOH = 2\,K\,Cy + 2\,H_2O.$$

Das Kalium wirkt zersetzend auf das Wasser ein, wobei sich Kalilauge und Wasserstoff bilden. Der Wasserstoff wirkt reduzierend und fällt das Gold und Silber aus ihren Lösungen, welches mit dem Quecksilber Amalgam giebt, wobei sich Cyanwasserstoff bildet. Der letztere vereinigt sich mit dem Kalium, so dass nun wieder der Prozess von neuem beginnt. Es bilden sich infolge von Nebenreaktionen noch andere Verbindungen, welche hier aber unberücksichtigt gelassen werden können.

Sobald die Lösung des Quecksilbers passiert, erteilt man der in der mittleren Abteilung befindlichen Flüssigkeit eine langsame Bewegung in der Längsrichtung, damit das Quecksilber sich ausbreitet und die Lösung in genügenden Kontakt mit demselben kommt. Es ist dabei nicht notwendig, dass das Gold resp. Silber auf einmal vollständig ausgefällt wird, da der Prozess sich ja ununterbrochen wiederholt.

In der Fig. 6 enthalten die links oben sichtbaren Tonnen die Cyankalilösung von verschiedener Konzentration, unter deren Benutzung der in dem direkt darunter befindlichen Behälter enthaltende goldführende Schlamm ausgelaugt wird. Die durch letzteren Prozess erhaltene Lösung wird mittels einer Rohre in das in der Figur sichtbare Fällgefäss und von dort in ein Bassin geleitet, von wo sie dann wieder nach den Fässern zurückgepumpt wird. Nach dem Bericht sollen die Kosten dieses Verfahrens bei 10000 tns Verbrauch an Erzgestein pro Monat 2 Schilling pro 1 tn nicht übersteigen. *β.*

Über den Preis des Ozons. Dr. O. Frölich. (Elektrot. Ztschr. 1895. 5. 67.)

Gegenüber der Bemerkung der „Elektrical Review", dass die mit dem Apparate von Siemens u. Halske erzeugte Ausbeute von ca. 20 g Ozon per Pferdestärke, eine verschwindend kleine sei, führt Verf. einige technische Wirkungen dieser pro Pferdestärkestunde mittelst der Ozonrohrgitter von Siemens u. Halske sicher erzeugten Ozonmenge an, deren Aufwand an Arbeitskraft sich in Berlin auf höchstens 20 Pf. stellt.

50 kg leinenes Garn werden durch diese Ozonmenge in demselben Masse gebleicht, wie durch 3tägige Rasenbleiche bei gutem Wetter; 40 kg Kartoffelstärke werden hierdurch unter Beihilfe von etwas Chlor so gebleicht, dass die Farbe rein weiss wird und alle schlechten Geruch und Geschmack erzeugenden Stoffe daraus entfernt werden. Bei weiterer Ozonisierung und Verarbeitung dieser Stärke zu Stärkegummi, entsteht ein dem arabischen Gummi täuschend ähnliches Produkt. Für 30 kg dieses Produktes genügen 20 g Ozon. Ein Saal von 8000 m^3 Rauminhalt wird durch diese Ozonmenge dermassen ozonisiert, dass der Aufenthalt in demselben für Gesunde gerade noch erträglich ist.

Die Oxydationskraft dieser Ozonmenge ist dieselbe wie die von $^1/_2$ kg der im Handel eingeführten dreiprozentigen Wasserstoffsuperoxydlösung; der Preis ist dagegen in Berlin um die Hälfte, bei billigerer Arbeitskraft noch billiger. Verf. weist noch auf die mit gutem Erfolge seit $1^1/_2$ Jahren in Greiffenberg bestehende Ozonbleiche und weitere in der Errichtung begriffene Ozonanlagen, sowie darauf hin, dass die zur Behandlung von Lungenkranken nötige Ozonmenge so klein ist, dass selbst eine grössere Ozonanlage für Kranke mit einigen Zehnteln Pferdestärke betrieben werden kann. *β.*

Amalgamation des Zinks. (L'Étincelle Électrique 1895. 12. 144.)

Einer Zusammenstellung bewährter Amalgamationsmethoden entnehmen wir folgendes:

Die gebräuchlichste Methode besteht wohl darin, dass in einer Schale eine gewisse Menge Quecksilber sich befindet, welche mit leicht angesäuertem Wasser bedeckt ist. Mit Hilfe einer Bürste oder eines Tampons wird das Quecksilber gleichmässig auf der Zinkoberfläche verteilt, welche ein schönes, silberartiges Aussehen annimmt. Nach dem Abtropfenlassen überschüssigen Quecksilbers wird das Zink noch gewaschen.

Eine weitere Methode besteht darin, das Zink mit einer Bürste zu behandeln, auf welche eine Paste, bestehend aus Quecksilbersulfat, feinem Sande und etwas Schwefelsäure, aufgetragen ist.

Eine äusserst empfehlenswerte Methode soll die sein, dass man in ein Glas, welches das Zink enthält, einige Kubikcentimeter einer Quecksilbernitratlösung giebt. Das Salz wird elektrolysiert und das abgeschiedene Quecksilber setzt sich auf dem Zink ab.

Man kann auch das Zink bis zur vollständigen Amalgamation in eine kalte Lösung von 100 g Sublimat und 20 g Schwefelsäure in einem Liter Wasser tauchen.

Bei dieser Manipulation wird das Zink oberflächlich amalgamiert und nimmt beim Eintauchen in Säuren, in Chrombatterien u. s. w. bald eine schwarze Färbung an. Um dies zu vermeiden, empfiehlt es sich, das Zink in seiner Masse mit dem Quecksilber zu legieren.

Während bei der Amalgamation nach obigen Methoden nur die Oberfläche reich an Quecksilber ist und in dem Masse, als tiefer liegende Partieen angegriffen werden, die Quecksilbermenge derselben eine stets geringere wird, reichert sich bei der Legierung das Zink in dem Masse mit Quecksilber an, als sein Gewicht sich vermindert.

Das Zink wird mit 3 bis 4 Prozent Quecksilber legiert. Um die Legierung herzustellen, muss zunächst das Quecksilber zwischen Fliesspapier sorgfältig getrocknet werden, dann wird es aus einer kleinen Papierdute auf das geschmolzene Zink auftropfen lassen. Die Legierung bildet sich sehr rasch und man muss so rasch als möglich in die Formen giessen, um eine Verdampfung des Quecksilbers zu vermeiden.

Radiguet plaziert bei seinen galvanischen Elementen das Quecksilber einfach auf den Boden des Elementes (ca. 100 g pro Element) und zwar in einer Schale, in welche das Zink taucht. F.

Elektrolytischer Hausapparat System Hermite. J. A. Montpellier. (L'Électricien 1895. 215. 85.)

Dieser von der Société d'exploitation des procédés Hermite in Handel gebrachte Apparat hat den Zweck, zur Herstellung von im Hause gebrauchten Desinfektionsflüssigkeiten nach dem Systeme Hermite zu dienen.

Fig. 8 zeigt den geschlossenen Apparat, Fig. 9 einen Vertikal- und Fig. 7 einen Horizontaldurchschnitt desselben.

In demselben sind eine Anzahl Tuben *T* aus galvanisiertem Gusse angeordnet, welche gleichzeitig als negative Elektrode dienen und in welchen die zu elektrolysierende Flüssigkeit zirkuliert. In der Mitte dieser Tuben befindet sich die positive Elektrode *P*, welche aus Platin hergestellt ist. Die fertige

Desinfektionsflüssigkeit sammelt sich in dem Reservoir *R*, welches mit einem Ablasshahn *D* versehen ist; durch *A* tritt die zu elektrolysierende Flüssigkeit zu.

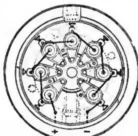


Fig. 7.

Aus Fig. 7 geht die Anordnung der elektrischen Verbindung hervor.

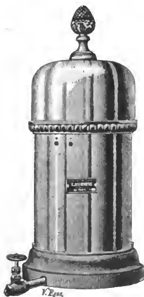


Fig. 8.

Bei dem gewöhnlichen Modell ist für einen Strom von 110 Volt und 5 bis 20 Ampères konstruiert. Es werden jedoch von obengenannter Société auch Modelle in anderen Dimensionen hergestellt. F.

Studie über die verschiedenen Varietäten des Graphits. H. Moissan. (L'Électricien 1895. 210, 8.)
In einer früheren Arbeit*) wurde bereits gezeigt, dass bei entsprechend hoher Temperatur und gewöhnlichem Drucke der Diamant sowohl, wie gewöhnlicher Kohlenstoff stets in die Varietät des Graphits übergeht.

Demnach ist der Graphit bei hoher Temperatur und bei gewöhnlichem Drucke die feste Form des Kohlenstoffs und Verf. hat über dieselbe mit Hilfe seines elektrischen Schmelzofens verschiedene Versuche angestellt.

Er erinnert zunächst, dass nach Berthelot Graphit unter Einwirkung oxidierender Körper, besonders chlorsaurem Kalium und Salpetersäure, in Graphitsäure übergeht. Durch diese merkwürdige, von Brodie entdeckte Reaktion lässt sich Graphit in eine fast stets krystallinische Verbindung überführen, welche in der Hitze unter bedeutender Volumvergrösserung verbrennt und schwarze Pyrographitsäure zurücklässt. Berthelot hat die Bedingungen dieser Oxydation zum Studium der bisher bekannten Graphitformen benutzt. Verf. hat seine Untersuchungen auf die zahlreichen Graphitproben ausgedehnt, welche er durch Versuche im elektrischen Ofen erhielt und versuchte zuerst die Verbrennungstemperaturen im Sauerstoff und die Dichtigkeit der

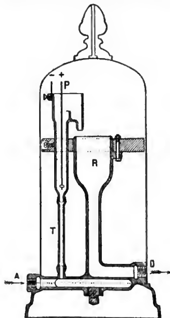


Fig. 9.

verschiedenen Varietäten des Graphits zu bestimmen. Die letztere Frage bietet grosse Schwierigkeiten; es war zum Teile unmöglich, gewisse Proben von den Gasen zu befreien, welche sie mechanisch zurückzuhalten schienen; auch schienen die erhaltenen Zahlen für die Dichtigkeit in keinem so regelmässigen Verhältnisse zu stehen, als die Oxydationsgeschwindigkeit. Die zum Studium herbeigezogenen Graphitsorten wurden nach zwei verschiedenen Methoden erhalten und zwar 1. durch Einwirkung hoher Temperatur auf Kohlenstoff, 2. durch Krystallisation desselben aus geschmolzenen Metallen.

*) Siehe diese Zeitschrift 1895. 11. 222.

I. Graphitarten, erhalten durch Einwirkung einer hohen Temperatur.

Diamant. — Schon Jacquelin hat die Eigenschaften des Graphites angegeben, welcher durch Erhitzen des Diamanten im elektrischen Lichtbogen erhalten wird. Zu diesen lässt sich noch hinzufügen, dass dieser Graphit von unregelmässig krystallinischer Form ist; die Krystalle sind kurz, massig, von glänzend schwarzer Farbe und besitzen selten ebene Flächen. Bei Anstellung des Versuches mit einem Strome von 350 Ampères und 70 Volts ist die Einwirkung der gewöhnlichen Salpetersäure und des chlorsauren Kaliums eine heftige. Nach dreimaliger Einwirkung ist die Reaktion vollendet und es resultiert eine Graphitsäure von gelber Farbe. Die Verbrennungsanalyse ergab 99,88% Kohlenstoff und 0,016% Mineralbestandteile.

Sublimierter Kohlenstoff. — Der schon beschriebene*) von der positiven Elektrode des Lichtbogens gesammelte Kohlenstoff, wird erst durch viermalige Einwirkung rauchender Salpetersäure vollständig umgewandelt. Die erst grünliche Graphitsäure wird zum Schlusse gelb. Ihre vollkommen durchscheinenden Bruchstücke haben die Form abgerundeter Blättchen. Die Analyse ergab:

99,90 % Kohlenstoff
0,031 % Wasserstoff
0,017 % Mineralbestandteile.

Kohlenstoff von den Enden der Elektrode. — Die Enden der Elektroden sind in einen Graphit von weicher, zusammenhängender Beschaffenheit, ohne Spur von Krystallisation verwandelt, und welcher bei der geringsten Reibung einen grauen Ton annimmt. Bei dreimaliger Einwirkung konzentrierter Salpetersäure gebt er in gelbe Graphitsäure über.

Kohlenstoff vom kälteren Teile der Röhre. — Die schwarzen glänzenden Krystalle liefern bei dreimaliger Behandlung krystallisierte gelbe Graphitsäure, welche abgerundete hexagonale Blättchen bildet.

Zuckerkohle. — Mit Chlor gereinigte Zuckerkohle wurde im geschlossenen Tiegel zehn Minuten lang einem Lichtbogen von 350 Ampères und 70 Volts ausgesetzt. Das Aussehen der Kohle ist fast dasselbe, wie vor dem Versuche, nur wurde ihre Farbe mehr grau. Selbst bei Anwendung von Vergrösserungen konnte keine Krystallisation wahrgenommen werden. Beim Zerreiben auf Papier hinterbleibt eine graue Spur von der Tönung des Graphits. Bei der dritten Behandlung durch das Oxydationsgemisch entsteht Graphitsäure von blassgelber Farbe, welche sehr regelmässige hexagonale Krystalle bildet. Dieser Graphit verbrennt im Sauerstoff bei einer Temperatur von 600°. Seine Dichte ist 1,19. Er ergiebt bei der Analyse:

99,87 % Kohlenstoff
0,032 % Wasserstoff
0,110 % Mineralbestandteile.

Holzkohle. — Gereinigte Holzkohle wurde in bedecktem Tiegel erhitzt. Die Erhitzung dauerte ungefähr 10 Minuten, hierzu 5 Minuten lang bei 60 Volt und 2200 Ampères. Da Kalkstücke aus dem Tiegel geschleudert wurden, musste der Versuch eingestellt werden.

Diese Holzkohle behielt ihr ursprüngliches Aussehen, nahm aber durch leichtes Reiben eine graue Farbe an und wurde glänzend. Unter dem Mikroskope zeigte es sich, dass die Holzfasern ihre Form fast vollkommen beibehalten haben. Dieser Graphit ist durch das Oxydationsgemisch nur sehr schwierig anzugreifen, und liefert eine Graphitsäure von sehr blassgelber Farbe, welche meist aus kleinen rechteckigen Krystallen oder einer Masse von fasrigem Gefüge besteht.

*) Siehe diese Zeitschr. 1895, 11, 222.

II. Krystallisation des Kohlenstoffes mit Hülfe metallischer Lösungsmittel.

Diese Krystallisation kann durch zwei verschiedene Methoden hervorgebracht werden, sei es dass man den mit dem geschmolzenen Metall verbundenen Kohlenstoff durch einen anderen einfachen Körper ersetzt, sei es dass man den Unterschied der Löslichkeitsverhältnisse im geschmolzenen Metall bei höherer und niederer Temperatur benutzt. Verf. beschäftigt sich zunächst nur mit dem zweiten Verfahren.

Im allgemeinen wurden, um den Graphit aus schwer schmelzbaren Metallen zu gewinnen, zunächst die Metallcarbüre dargestellt, dann wurden in einer zweiten Operation diese im elektrischen Ofen mit Kohlenstoff gesättigt. Die so erhaltene Schmelze wurde bei Rotglut einem Strom reinen, trocknen Chlores unterworfen; der aus einem Gemische von amorpher Kohle und Graphit bestehende Rückstand, wurde mit rauchender Salpetersäure behandelt, welche die erste Varietät des Kohlenstoffes zerstörte; der zurückbleibende Graphit wurde mit kochender Fluorwasserstoffsäure, dann mit heisser Schwefelsäure behandelt, zuletzt gewaschen und getrocknet.

Aluminium. — Wenn man Aluminium 5 bis 6 Minuten lang im elektrischen Ofen (350 Ampères und 70 Volts) bei Gegenwart von Zuckerkohle oder sogar in einem Kohlentiegel erhitzt, so karburiert sich das Metall und man erhält beim Erkalten das Aluminiumcarburet $C_3 Al_4$.*) Erhitzt man 10 bis 12 Minuten, so verflüchtigt sich dieses Aluminiumcarburet teilweise und es bleibt eine graue, spröde, poröse, mit Graphitkrystallen bedeckte Masse zurück. Diese letztere wird durch Salzsäure isoliert, hierauf mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Flusssäure gereinigt. Es hinterbleiben Gruppen kleiner Krystalle von grossem Glanz, untermischt mit schwarzen Fäden. Die Dichte derselben beträgt 2,11. Bei der ersten Behandlung mit dem Oxydationsgemisch bläht der Graphit sich auf, bei der zweiten werden die kleinsten Stücke vollständig in Graphitsäure verwandelt. Konzentrierte Säure liefert bei einmaliger Einwirkung eine hellgrüne Graphitsäure, welche bei der zweiten Einwirkung gelb wird.

Mangan. — Nach Berthelot enthält das im Gebläsefeuer dargestellte Mangan nur amorphen Kohlenstoff; erhitzt man aber dieses Mangancarbur 15 Minuten lang bei Gegenwart überschüssigen Kohlenstoffes in einem Lichtbogen von 350 Ampères und 50 Volts, so schliesst die erhaltene Schmelze Graphitkrystalle ein und ist auch von solchen bedeckt. Dieser Graphit besteht aus glänzenden, ziemlich grossen Krystallen hexagonalen Systems. Bei dreimaliger Einwirkung des Oxydationsgemisches geht er vollkommen in krystallisierte gelbe Graphitsäure über.

Nickel. — Nickel liefert im elektrischen Schmelzofen einen Graphit in Form von Krystallen, welcher bei zweimaliger oxydierender Behandlung in Graphitsäure übergeht.

Chrom. — Die Chromcarbüre lösen mit Leichtigkeit Kohlenstoff und hinterlassen beim Erkalten einen metallischen Rückstand, welcher bei der Behandlung mit Säuren kleinere Krystalle, als die aus Mangan, ergieht. Diese Krystalle sind unregelmässig, weniger glänzend und schwerer zu oxydieren, als die aus Eisen oder Mangan erhaltenen, was wohl dem höheren Schmelzpunkte des Chroms zuzuschreiben ist. Die Umwandlung durch das Oxydationsgemisch

*) Siehe diese Zeitschrift 1895. 6. 175.

beginnt erst bei der dritten Behandlung. Es entsteht Graphitsäure in unregelmässigen, voluminösen Massen von blassgelber Farbe.

Wolfram. — Dessen Schmelzpunkt liegt höher als der des Chroms; der Graphit aus demselben bildet kleine, schwarze, glänzende Krystalle von regelmässiger Form, welche erst bei dreimaliger Behandlung mit dem Oxydationsgemische anfangen, in Graphitsäure überzugehen.

Molybdän. — Der Graphit des Molybdäns bildet ebenfalls kleine, glänzende, schwarze Krystalle, welche oft eine filzartige Masse bilden. Sie werden durch das Oxydationsgemisch schwerer angegriffen, als die vorhergehenden. Die erhaltene Graphitsäure ist gelb.

Uran. — Die erhaltenen kleinen, schwarzen, glänzenden Krystalle werden erst bei der dritten Behandlung angegriffen. Der Graphit des Urans bildet gelbe Graphitsäure von unregelmässiger Form.

Zircon. — Der Graphit dieses Metalles bildet einen unregelmässigen Filz mit durchlöcherter, von verschieden langen Fasern bedeckter Oberfläche. Es wird schwer und langsam angegriffen. Die Graphitsäure ist gelb.

Vanadium. — Dieses Metall ist das am schwersten schmelzbare von allen, welche im elektrischen Ofen behandelt wurden. Der Graphit desselben ist selten krystallisiert; er besteht meist aus unregelmässigen, sehr feinen Bruchstücken, die durchlöchert oder leicht geschweift sind und oft abgerundete Enden haben.

Erst bei der dritten und vierten Behandlung mit dem Oxydationsgemisch beginnen einige Bruchteile sich in Graphitsäure umzuwandeln. Bei Fortsetzung der Behandlung entsteht gelbe Graphitsäure, welche die ursprüngliche Form des Graphits beibehält.

Als Schlussfolgerung ergiebt sich, dass jede Varietät des Kohlenstoffes bei genügender Steigerung der Temperatur stets in Graphit übergeht. Dieser Graphit kann amorph oder krystallisiert sein. Seine Dichte schwankt zwischen 2,10 und 2,25. Seine Verbrennungstemperatur im Sauerstoff liegt nahe bei 660 °.

Es existieren mehrere Varietäten des Graphits, ebenso wie vom amorphen Kohlenstoff oder Diamanten.

Die Beständigkeit des Graphits steigt mit der Temperatur, bei welcher er gewonnen wurde. Dies geht aus dem grösseren oder geringeren Widerstande hervor, mit welchem er in Graphitsäure übergeht. In demselben Masse, in welchem der Schmelzpunkt des Metalles, aus dem der Graphit sich abscheidet, wächst die Schwierigkeit der Umwandlung in Graphitsäure. Es ist also durch eine Erhöhung der Temperatur möglich, leicht angreifbaren Graphit in widerstandsfähigen umzuwandeln. F.

Die Anwendung der Electrizität zur Beobachtung von gewissen chemisch-metallurgischen Reaktionen. Jules Garnier. (Compt. rend. 118. 588 n. Ztseb. f. anal. Ch.)

Es soll die angegebene Methode dazu dienen, chemische Reaktionen von einem weit entfernten Punkte aus zu beobachten. Eine Thonröhre wurde mit einem innigen Gemenge von Holzkohle und Nickeloxyd angefüllt und dann auf beiden Seiten durch Eisenstäbe verschlossen. Diese Eisenstäbe wurden möglichst tief in die Röhre eingeschoben, so dass durch dieselben zugleich das Gemenge stark gepresst wurde. Die Enden der Stäbe wurden in den elektrischen Schliessungsbogen eingeschaltet und die Thonröhre sodann erhitzt. Beim Beginn des Versuches war kein Strom vorhanden, hingegen zeigte das Voltmeter eine Spannung von 50 Volt an; im Verlauf des Versuches sank die Spannung, während die Stromstärke anwuchs, so dass zuletzt ein Moment eintrat, bei dem kein Widerstand, hingegen aber eine Stromstärke von 50 Ampère sich ergab. Dieser Zustand war jedoch nur von kurzer Dauer, die Zeiger gingen bald wieder in ihre ursprüngliche Stellung zurück.

Nach derselben Methode lassen sich ohne Zweifel noch eine ganze Anzahl von chemischen Prozessen von entfernten Punkten aus kontrollieren. A.

Über die Löslichkeit des Ozons. Mailfert. (L'Electricien 1894. 208. 412.)

Verf. hat die Ergebnisse seiner Versuche über die Löslichkeit des Ozons in folgender Tabelle zusammengestellt, welche wir bei der Bedeutung des Ozons für die elektrochemische Industrie wiedergeben, ohne auf die Versuche selbst, welche lediglich chemisches Interesse haben, näher einzugehen.

Temperatur	Gewicht des in 1 ltr Wasser gelösten Ozons	Gewicht des Ozons in 1 ltr Gasgemisch	Verhältnis dieser beiden Gewichte des Ozons oder Löslichkeitskoeffizienten d. Ozons
	mgr.	mgr.	
0°	39,4	61,5	0,641
6	34,3	61	0,502
11,8	29,9	59,6	0,500
13	28	58,1	0,482
15	25,9	56,8	0,456
19	21	55,2	0,381
27	13,9	51,4	0,270
32	7,7	39,5	0,195
40	4,2	37,6	0,112
47	2,4	31,2	0,077
55	0,6	19,2	0,031
60	0,0	12,3	0,000

Temperatur	Löslichkeitskoeffizienten des Ozons in angesäuertem Wasser	
30°	0,240	1 Ltr H_2O = 0,7 ccm H_2SO_4
33	0,224	1 Ltr H_2O = 0,7 ccm H_2SO_4
42,7	0,174	1 Ltr H_2O = 0,7 ccm H_2SO_4
49	0,156	" " = 0,9 " "
57	0,096	" " = 0,3 " "

Das galvanische Magnesium-Element. H. N. Warren. Chem. News. 1894. 1820. 179.)

Was Beständigkeit und gleichzeitig Zweckmässigkeit anbetrifft, so zeichnet sich hierin vielleicht keine Zelle mehr aus, als die Daniell'sche; benötigt man jedoch hohe Spannung, so sind die E. M. K. derselben und ihr innerer Widerstand sehr hinderlich. Ebenso zeigen das Bunsen'sche und Grove'sche Element, besonders wegen der raschen Zerstörung der erregenden Agentien, viele Nachteile; da nun Magnesium stärkere reduzierende Eigenschaften besitzt, als Zink, da es dieses aus seinen Lösungen auszufällen vermag, schlägt Verfasser vor, dieses Element zur Erregung galvanischer Ströme an Stelle des Zinkes zu benutzen. Da nun Kupferchlorid in Wasser leichter löslich ist, als Kupfersulfat, und weniger Wiederstand bietet, so kommt Verfasser zu folgenden Betrachtungen:

Eine Kombination dieser beiden Substanzen (Magnesium und Kupferchlorid) ermöglicht es, eine Zelle zu konstruieren, welche eine Spannung von derselben Höhe, wie eine Salpetersäurebatterie oder Bichromatzelle giebt. Das Element hat folgende Kon-

struktion. Ein Magnesiumstock in einer porösen Zelle steht in einer konzentrierten Chlorammonium-Lösung und bildet mit derselben, wenn es sich löst, ein Doppelsalz. Ausserhalb der Zelle befindet sich eine gesättigte und stark mit Salzsäure angesäuerte Kupferchloridlösung, welche den Kupferpol enthält. Der einzige Nachteil dieses Elementes ist nach Angabe des Verfassers der gegenwärtig etwas hohe Preis des Magnesiums. Alle weiteren Angaben über Stromstärke, Spannung, Dauer u. s. w. dieses Elementes fehlen. *β*

Patent-Besprechungen.

Elektrischer Ofen. Fréderik Chapelet in Paris. D. R. P. 77896. Zusats zu Patent 74537.*)

Der Schmelzraum dieses Ofens ist nach dem Hauptpatente gegen den Raum, in welchem die die Lichtkörper erzeugenden Kohlenstifte *c* angeordnet sind, vollständig abgeschlossen. Nach diesem Patente hingegen wird das Rohr *d*, welches als Schmelzraum dient und schräg in den Ofen hineinragt, an seinem

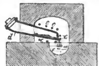


Fig. 10.

unteren Teile mit einer Öffnung versehen, durch welche das geschmolzene Metall in den im Ofen angebrachten Sammelbehälter *e* gelangt.

Schaltungsweise der Erregerwickelungen durch elektrische Sammler betriebener Nebenschlussmotoren. Ludwig Schröder in Hagen i. W. D. R. P. 78086.

Die Erfindung hat den Zweck, eine Rückwirkung aus einer Änderung in der Gruppenschaltung der Sammler auf die Erregung der Feldmagnete zu vermeiden. Das wird dadurch erreicht, dass die Sammelbatterie in eine der Anzahl der Feldmagnete entsprechende Zahl von Gruppen geteilt ist, deren jede gesondert einen Feldmagneten erregt. (Fig. 11).

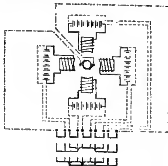


Fig. 11.

Im Falle, dass die Anzahl der Elementgruppen unabhängig von derjenigen der Feldmagnete gewählt werden soll, kann die Schaltung dahin abgeändert werden, dass jeder Feldmagnet eine ebenso grosse Zahl von Wickelungen trägt, wie beliebig zu schaltende Gruppen von Elementen vorhanden sind. Jede

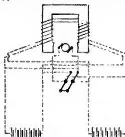


Fig. 12.

derselben speist in Hintereinanderschaltung eine der Wickelungen jedes Feldmagneten. (Fig. 12.)

Giessform für Akkumulatorengitter. Carl Hampel in Leopoldshall bei Stassfurt. D. R. P. 78485.

Die Giessform für Akkumulatorengitter hat Öffnungen, welche von innen nach aussen enger werden. Eine Platte *b* (Fig. 13), welche im Gehäuse *a* verschiebbar ist, ist mit einer der Zahl der Gitteröffnungen entsprechenden Anzahl von Stempeln *c* versehen, in deren schwalbenschwanzartigen Nuten *m*

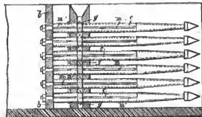


Fig. 13.

die zur Bildung der von innen nach aussen enger werdenden Öffnungen erforderlichen Prismen *g* zu gleiten können, dass zuerst das eine Paar von einander gegenüberstehenden Prismen und darauf das andere Paar aus den Gitteröffnungen heraustritt, sobald die die Stempel tragende Platte *b* in dem Gehäuse *a* seitlich verschoben wird.

Apparat zur elektrolytischen Zersetzung von Salzlösungen. Thomas Craney in Bay-City, Michigan. V. St. A. D. R. P. 78539. Zusatz zu Patent 73637.

Es sind bei dem zur Ausführung des durch Patent 73637 geschütztem Verfahren dienenden Appa-

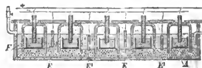


Fig. 14.

rate, sämtliche durch unporöse Scheidewände von einander getrennte Zellen unten durch einen Boden

*) Siehe diese Zeitschrift 1894. S. 93.

aus unangreifbarer durchlässiger Masse *A* (Fig. 14) (als solche kann Sand, Asbest, Glas u. s. w. dienen) verbunden. Die Scheidewände *E*, E^1, welche die einzelnen Kathodenzellen von einander trennen, und welche eventuell selbst als Kathoden dienen können, ragen mit ihrem unteren Rand dergestalt abwechselnd in den durchlässigen Boden hinein resp. endigen so über demselben, dass die Flüssigkeit, welche an dem einen Ende des Apparates beständig zuströmt, sich in den einzelnen Zellen unabhängig von der Durchlässigkeit des Bodenmaterials abwechselnd auf- und niederbewegt. Für den Fall, dass die Kathodenräume die Anodenräume umschliessen, werden diese von Glocken *F* gebildet, welche, um eine Verbindung aller Zellen unter einander herzustellen, unten mit Aussparungen versehen sind.

Elektrizitätszähler für Wechselströme. Thomas Duncan in Fort Wayne, County Allen, State of Indiana. V. St. A. D. R. P. 78626.

Durch Wright-Ferranti und die Versuche E. Thomsons ist das Prinzip des Elektrizitätszählers, welcher den Gegenstand des Patentes bildet, bekannt.

Der zu messende Strom fliesst durch die Spulen *A* (Fig. 15), während die Wickelung des Pfadabwenders *D*, welche im Innern des Ankers (Cylinder, Scheibe oder dergl.) angeordnet ist, parallel zur Lichtleitung geschaltet ist. Um das Auftreten von Gegenströmen im Apparat zu verhindern, ist bei vorliegender Form der Ausführung der Pfadabwender *D* noch mit dem Condensator *P* verbunden.

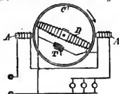


Fig. 15.

Aus einem Hohlseil bestehender elektrischer Leiter. Felten & Guilleaume in Carlswerk bei Mühlheim a. Rhein. D. R. P. 78677.

Die Erfindung bat ein elektrisches Kabel mit einer oder mehreren rohrförmigen Leitern zum Gegenstande und besteht darin, dass diese Leiter nach einem schon durch Patent (No. 31790) geschützten Verfahren aus mehreren Drähten *b* (Fig. 16) hergestellt sind, welche durch ihre Form das Zusammenhalten der Leiter gewährleisten.

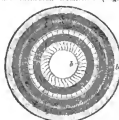
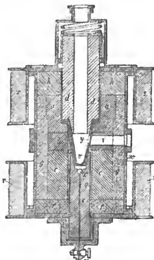


Fig. 16.

Verfahren und Vorrichtung zum Erhitzen von Tiegeln mittelst eines elektrischen Lichtbogens. Adam Charles Girard und Ernest Auguste Georges Street in Paris. D. R. P. 78237.

Der Kohlenblock *a* (Fig. 17) ruht auf den Absätzen eines Blockes *g*, welcher aus feuerfestem Material besteht. Dieser selbst liegt auf einem zweiten Block aus feuerfestem Material *f*. Auf dem ringförmigen Vorsprunge des Kohlenblockes *a* ruht mittelst seines Randes der Tiegel *v*; derselbe befindet sich in der Mitte des Ofens. Die oberen Teile der Blöcke *a* und *g* werden von dem ebenfalls wieder aus feuerfestem Material bestehendem Blocke *h* bedeckt. Im Innern des Ofens sind noch die zwei aus Kohlenstoff bestehenden Blöcke *c* und *b* angeordnet, *a*, *c*, *f*, *g* und *h* dienen somit als Wärmeschutzmasse. Diese ganze Einrichtung ist mit einem eisernen Rohre *w* umkleidet.


Fig. 17.

Die Blöcke *c* und *f* sind mit einer Durchbohrung versehen, in welche die Kohlenelektrode *e* eingeführt ist; diese umschliesst den unteren Teil des Tiegels *v*, berührt denselben jedoch an keiner Stelle. Sie besitzt ebenfalls eine Durchbohrung, an deren oberen Ende die Kohlenstoffkugel *x* sich befindet, während das untere Ende in die mit einem Hahn versehene Tülle *u*, auf welche ein Schlauch aufgebracht werden kann, mündet.

Der Tiegel *v* ist in dem hohlen, den elektrischen Strom zuführenden Kohlenkörper *d* leitend befestigt und besitzt eine Öffnung *y*, sowie einen Ausfluss *t*, durch welchen der Tiegel ohne Unterbrechung des elektrischen Stromes durch Kippen der Vorrichtung entleert werden kann.

Der zwischen *v* als einem Pol und *e* als anderem Pole erzeugte Lichtbogen, zu dessen Entwickelung man einen Kohlenstab durch die senkrechte Bohrung der Kohle *e* einführen, mit dem Boden des Tiegels in Berührung bringen und darnach herausziehen kann, kreist behufs gleichmässigerer Erhitzung des Tiegels durch die Einwirkung eines magnetischen Feldes um eine Achse. Um diese kreisende Bewegung hervorzubringen, werden um den Eisenmantel *w* herum zwei Solenoide *r* angeordnet, welche von dem elektrischen Strom in solchen Richtungen durchflossen werden, dass sich an den Enden des Eisen-

mantels *w* zwei entgegengesetzte Pole bilden. Durch das so im Innern des Ofens erzeugte magnetische Feld wird der Lichtbogen veranlasst, eine Kreisbewegung in einer senkrecht zur Tiegelaxe liegenden Ebene zu beschreiben.

Die Entzündung des Ofens kann auch durch die in der Aushöhlung der Kohlenelektrode *e* liegende Kohlenkugel *x* bewirkt werden. Zu diesem Zwecke wird mittelst eines auf der Tülle *u* befestigten Schlauches durch Blasen die Kugel *x* gegen den Tiegelboden geschleudert, und fällt sodann wieder in die Aushöhlung der Elektrode *e* zurück. Nach der Entwickelung des Lichtbogens wird das Innere des Ofens durch den an der Tülle *u* angebrachten Hahn von der äusseren Atmosphäre abgeschlossen. Der Lichtbogen wird nach seiner Entstehung durch Einfluss des magnetischen Feldes in schnell drehende horizontale Bewegung versetzt.

Wenn das in den Tiegel eingeführte Material mit Hülfe der in vorliegendem Apparat erzielbaren hohen Temperatur geschmolzen ist, dreht man den Ofen um die wagerechte Axe in einer senkrecht zum Kanal *t* liegenden Ebene, damit das Material ausfliessen und aufgefangen werden kann.

Die Drehaxe des Ofens ist in zwei Teilen von der Ofenmasse isoliert und einmal mit dem Tiegel *v* mit Hülfe des Stöpsels *d* und der aufgesetzten Haube, und das andere Mal mit der Elektrode *e* mit Hülfe der erweiterten Fortsetzung von *u* in elektrischer Verbindung. Die Solenoide *r* werden in geeigneter Weise in den Stromkreis entweder parallel oder neben einander eingeschaltet. Der Strom wird an zwei isolierten Stellen der Drehaxe durch die Lage dieser Axe geleitet, was die Drehung des Ofens gestattet, ohne den Lichtbogen auszulöschen und ohne die Abkühlung des in dem Tiegel befindlichen Materials herbeizuführen. Die Öffnung der Abflussrinne *t* kann ebenso wie der Hohlraum im Stöpsel *d* während der Erhitzung des Ofens luftdicht verschlossen werden, so dass die Wärme unter gleichzeitigem Abschlusse des Gasraumes im Ofen auf das im Tiegel befindliche Material konzentriert wird.

Verschiedene Ausführungsbeispiele des Ofens sind noch angeführt, für den Fall, dass die Erhitzung des Tiegels mittelst eines auf dessen Innenseite kreisenden Lichtbogen bewirkt werden soll oder für den Fall des Kreisens des Lichtbogens auf der Oberfläche des Tiegels.

Bücher- und Zeitschriften-Übersicht.

Die maschinellen Hilfsmittel der chemischen Technik. A. Parnicke, Civil-Ingenieur, vorm. Oberingenieur der chem. Fabrik Griesheim. Mit 337 Abbildungen. Frankfurt a. M. 1894. Verlag von A. Bechhold. Preis eleg. geb. 10 M.

Das Werk soll den angehenden Techniker mit den in der Technik benutzten Vorrichtungen vertraut machen. Dieser Aufgabe wird es in jeder Hinsicht gerecht. Der Verf. behandelt seinen Gegenstand nicht vom Standpunkte des Theoretikers aus, sondern er spricht in seinem Werke auf Grund eigener vielseitiger Erfahrungen im praktischen Betriebe, so dass hierdurch auch dem älteren Techniker noch über manche Schwierigkeiten hinweggeholfen werden dürfte. Die XI. Abteilung, gesetzliche Verordnungen enthaltend, dürfte eine für viele willkommene Zugabe zu dem empfehlenswerten Werke sein.

Patent-Übersicht.

Deutsche Patente.

Anmeldungen.

(Deutscher Reichsanzeiger vom 17. Januar bis 14. Februar 1895.)

Kl. 12. F. 6818. Verfahren zur Darstellung von Amidophenolsulfosäuren durch elektrolytische Reduktion. Zusatz zum Patent 75260. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Elberfeld. — Vom 19. Mai 1893 ab.

Kl. 12. F. 7403. Verfahren zur Darstellung von alkylierten Amidophenolderivaten durch elektrolytische Reduktion. Zusatz zum Patent 75260. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. Elberfeld. — Vom 26. Februar 1894 ab.

Kl. 21. P. 7112. Füllungsmasse für galvanische Elemente und elektrische Sammler. Dr. Gustav Platner, Witzenhausen a/d. Werra. — Vom 29. September 1894 ab.

Kl. 21. R. 8736. Sammlerelektrodenplatte für Hintereinanderschaltung. Philipp Rosenthal & Waldemar Gnesin, Moskau. — Vom 23. Apr. 1894 ab.

Kl. 21. H. 13686. Galvanisches Element mit geringem inneren Widerstand. Frau Wwe. Marie Louise Mathilde Hellesen geb. v. Barnekow, Kopenhagen. — Vom 12. Juli 1893 ab.

Kl. 75. M. 10206. Anordnung zur Ausführung von Elektrolysen mittels Wechselströme. Otto Mitslaff, Stettin. — Vom 19. Oktober 1893 ab.

Erteilungen.

Kl. 21. No. 79855. Elektrodenplatte für elektrische Sammler mit Schutzdecke zur Verhinderung des Abfallens der wirksamen Masse. Dr. J. Wershoven, Neumühl-Hamborn. — Vom 3. April 1894 ab.

Kl. 21. No. 80016. Thermoelektrische Säule. H. B. Cox, 119 Collins-Street, Hartford, Hartford-County, Connect. — Vom 18. April 1894 ab.

Kl. 21. No. 80026. Trockenelement. V. Ludvigsen, Kopenhagen, Johannevej 4[8]. — Vom 31. August 1894 ab.

Kl. 21. No. 80201. Verfahren zur Herstellung von Elektroden für elektrische Sammler. H. Heinze, Berlin, Zossenerstr. 23. — Vom 23. Mai 1894 ab.

Kl. 21. No. 80420. Verfahren zur Herstellung von Elektroden für elektrische Kraftsammler. Akkumulatorenwerke Hirschwald, Schäfer & Heinemann, Berlin S.-W., Lindenstrasse 69. — Vom 18. August 1893 ab.

Kl. 40. No. 79905. Rotierende Elektrode. H. A. House sen. & H. A. House jun., East Cowes & R. R. Symon, London. — Vom 21. August 1894 ab.

Kl. 40. No. 80032. Reinigung von Zinksalzlösungen auf elektrolytischem Wege. P. C. Choate, New-York. — Vom 9. Januar 1894 ab.

Kl. 48. No. 79896. Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung von Metallpulver. J. Sachs, New-York, 14 Dey-St., N. J., V. St. A. — Vom 27. Juni 1894 ab.

Kl. 75. No. 80212. Apparat zur Elektrolyse mittels ruhender Quecksilber-Kathode. Dr. C. Kellner, Wien und Hallein. — Vom 23. Oktober 1894 ab.

Kl. 75. No. 80300. Verfahren zur gleichzeitigen elektrolytischen Gewinnung von Chlor, Natriumhydroxyd und Ammoniak. Dr. C. Kellner, Wien IX, Wasagasse 29. — Vom 14. Juli 1893 ab.

(Aufgestellt durch das Patent- und technische Bureau von C. Gronert in Berlin.)

S. Fischer, Verlag (technologische Abteilung), Berlin W. — Druck von Theodor Hofmann, Gera (Reuss.)

Elektrochemische Zeitschrift.

Organ für das Gesamtgebiet

der

Elektrochemie, Elektrometallurgie, für Batterien- und Akkumulatorenbau, Galvanoplastik und Galvanostegie.

Redakteur: **Dr. A. Neuburger.**

II. Jahrgang.

1895/96.



Berlin W. 9.
Fischers technologischer Verlag. M. Krayn.

Sach-Register.

Autoren-Register.

Fischers technologischer Verlag, M. Krayn, Berlin. — Druck von Th. Hofmann in Gera.

Elektrochemische Zeitschrift.

Heft 1. 1895.

ÜBER DIE ARBEIT BEI DER ELEKTROLYSE.

Von *Theodor Gross.*

II.*)

Bevor ich die allgemeine Untersuchung der elektrolytischen Arbeit beginne, gestatte ich mir, um Missverständnissen zu begegnen, den Erörterungen des vorigen Abschnittes noch einiges zuzusetzen.

Die zur Zerlegung eines Elektrolyten notwendige Arbeit wird allerdings als ein Mittelwert aufzufassen sein, aber es darf zur Erklärung der Elektrolyse von Körpern mit hoher Verbindungswärme durch Ströme mit schwacher E. M. K. nicht angenommen werden, dass aus dem Elektrolyten Moleküle, die ihrer Dissociacion nahe sind, abzusondern und für sich allein zu zerlegen sind; weil dadurch, wie ich schon a. a. O. hervorhob, ein Widerspruch gegen das Prinzip von der Erhaltung der Energie entstände. Das zeigt deutlich die Betrachtung folgender Vorgänge.

Es seien zwei von äusseren Einwirkungen vollständig isolirte, in mechanischem Masse gemessene Ströme gegeben; der eine (I), mit der E. M. K. von 1 D, der andere (II), mit einer solchen von 1,38 D oder mehr. Jeder von beiden fliesse durch ein Voltameter mit verdünnter Schwefelsäure, die in beiden Voltametern qualitativ und quantitativ gleich sei und unter denselben physikalischen Bedingungen stehe. Nach der vorliegenden Hypothese finden dann in beiden Voltametern wirkliche, den allgemeinen Gesetzen entsprechende Elektrolysen statt; aber der Strom (I) soll nach ihr nur solche Moleküle zerlegen, die ihrer Dissociacion nahe sind, während die Zersetzungswärme der vom Strome (II) zerlegten Moleküle den unter den gegebenen Bedingungen geltenden Wert von (H_2,O) haben soll, dessen für die Stromeinheit und Zeiteinheit berechnetes Vielfache in mechanischem Masse 1,38 D sei. Ist nun q_1 die für die Strom- und Zeiteinheit berechnete mittlere Zersetzungswärme der ihrer Dissociacion nahen, von dem Strome (I) zerlegten Moleküle, i_1 dessen Stärke, t_1 dessen Zeitdauer, $\frac{1}{A}$ das mechanische Aequivalent der Wärme; so wären demnach zu der elektrolytischen Arbeit in (I) $\frac{1}{A} q_1 \, i_1 \, t_1$ Arbeitseinheiten verbraucht worden. Da die E. M. K. 1 D beträgt, so ist $\frac{1}{A} q_1 < 1$ D; also wäre die elektrolytische Arbeit in (I)

$$\frac{1}{A} q_1 \, i_1 \, t_1 \leq D \, i_1 \, t_1.$$

Ist ferner q_2 die für die Stromeinheit und Zeiteinheit berechnete mittlere Zersetzungswärme der vom Strome (II) zerlegten Moleküle, i_2 dessen Stärke, t_2 dessen Zeitdauer, so ist die zur Zersetzung des Elektrolyten in (II) geleistete Arbeit gleich $\frac{1}{A} q_2 \, i_2 \, t_2$, oder auch, da nach der Annahme $\frac{1}{A} q_2 = 1{,}38$ D zu setzen ist, gleich 1,38 D i_2 t_2. Wählen wir nun $i_2 \, t_2 = i_1 \, t_1$, so wird in Folge der vorhergehenden Ungleichung

$$q_2 \, i_2 \, t_2 \geq 1{,}38 \, q_1 \, i_1 \, t_1.$$

Zur Zerlegung gleicher Quantitäten verdünnter Schwefelsäure hätte also der Strom von 1 D weniger Arbeit verbraucht als der von stärkerer E. M. K.; es ist daher zu untersuchen, in wiefern die Zustände der Flüssigkeiten und der abgeschiedenen Jonen in den beiden Voltametern nach Aufhören der Elektrolyse verschieden sein können. Ich nehme dabei vorläufig an, dass die abgeschiedenen Jonen entweder in beiden Voltametern gasförmig und unter gleichem Drucke auftreten oder in beiden gelöst bleiben.

Die Stromwärme in (I) ist verschwindend klein und das Gleiche gilt für (II), wenn die E. M. K. darin wenig mehr als 1,38 D beträgt, überdies können auch bei Verwendung stärkerer E. M. K. K. die Widerstandsverhältnisse so gewählt werden, dass der auf das Voltameter kommende Teil der gesamten

*) Man vergl. diese Zeitschrift 1894, 9, S. 163 ff.

Stromwärme beliebig klein wird; hieraus würde folgen, dass nach Unterbrechung der Ströme die Temperaturen in beiden Voltametern genau gleich sein müssen. Denn bei Stromschluss waren die als solche in beiden vorhandenen Wärmemengen gleich, und es wurde davon nach der Voraussetzung kein Teil nach aussen abgegeben oder von aussen aufgenommen, noch auch zu der elektrolytischen Arbeit verwendet; weil diese vollständig vom Strome geliefert sein soll. In beiden Voltametern würden also am Ende der Elektrolyse gleiche Wärmemengen als solche vorhanden sein, die sich auf identisch gleiche in gleichen Zuständen befindliche Körper verteilen. Folglich müssten auch deren Temperaturen gleich sein. Wollte man annehmen, dass die Jonen in dem einen Voltameter gasförmig abgeschieden sind, in dem anderen dagegen in Lösung bleiben, wofür kein Grund vorhanden ist, wenn in beiden derselbe Druck durch gleiche Gase hergestellt ist; so würde doch dieser Unterschied in den Zuständen der Jonen nur ein verschwindend kleines Arbeitsäquivalent haben; da die Lösungswärmen von Wasserstoff und Sauerstoff in verdünnter Schwefelsäure unmessbar klein sind. Also wären durch die beiden eben betrachteten Vorgänge in beiden Voltametern, von unmessbar kleinen Grössen abgesehen, dieselben Jonen aus gleichen Anfangs- in gleiche Endzustände übergeführt, während dazu in dem einen 1,38 mal so viel Arbeit verbraucht wäre, als in dem andern. Dieses Ergebniss, das aus der vorliegenden Hypothese mit Notwendigkeit folgt, widerspricht aber durchaus dem Prinzip von der Erhaltung der Energie.

Nimmt man aber an, dass durch die Abscheidung von ihrer Dissociacion nahen Molekülen, die eine grössere lebendige Kraft besitzen als die übrigen, die Temperatur der unzersetzt bleibenden Flüssigkeit sinken würde, und somit auch die Jonen in (I) eine niedrigere Temperatur hätten als in (II), so entsteht ein neuer Widerspruch gegen die Voraussetzungen der Hypothese. Denn ist die Temperatur der unzersetzten, von äusseren Einwirkungen isolirten Flüssigkeit nach der Elektrolyse niedriger als vor ihr, so ist in ihr Wärme verschwunden, was nur geschehen kann, indem letztere Arbeit leistet, gleichgültig, durch welche molekulare Hypothese man den Vorgang zu erklären sucht: die Elektrolyse fände also nicht mehr durch Stromarbeit allein, sondern nur unter der notwendigen Mitwirkung der Energie des Elektrolyten statt. Durch eine solche Annahme würde aber der Zweck der hier betrachteten Hypothese vollständig aufgehoben; da sie ja gerade erklären will, wie allein durch die Arbeit eines Stromes von schwacher E. M. K, in einem Elektrolyten von hoher Verbindungswärme Zersetzungen stattfinden können. Auch wäre nachzuweisen, wie die Energie der Elektrolyten frei werden und Arbeit leisten kann, was nicht geschehen ist.

Ferner müsste nach der vorliegenden Hypothese bei fortgesetztem Hindurchleiten eines Stromes mit schwacher E. M. K. durch verdünnte Schwefelsäure, unter Ausschluss aller äusseren Einwirkungen auf sie die zu ihrer Elektrolyse notwendige E. M. K. immer mehr steigen, auch wenn die polarisierten Elektroden durch unpolarisierte ersetzt werden; weil ja immer mehr ihrer Dissociacion nahe Moleküle zerlegt würden, und so der Mittelwert der Zerlegungsarbeit für die Masseneinheit des Elektroliten zunehmen müsste. Aber auch dafür ist durchaus keine Thatsache anzuführen.

Hiermit schliesse ich meine einleitenden Bemerkungen, indem ich die molekularen Theorien der Elektrolyse, auf die einzugehen die obige Hypothese Anlass geben könnte, in einem späteren Teile der Untersuchung erörtern will. Nunmehr soll vor allem festgestellt werden, was sich aus den allgemeinen Stromgesetzen in Bezug auf die elektrolytische Arbeit ergiebt.

Das zunächst zu lösende Problem kann in folgender Weise entwickelt werden:

Es sei ein stationärer galvanischer Strom gegeben, der von allen äusseren Einwirkungen vollständig isolirt ist und in dem nur chemische und Wärmeänderungen stattfinden, und zwar sei zunächst kein Voltameter in ihn eingeschaltet. Die in ihm notwendig auftretenden Arbeitsäquivalente sind alsdann 1) die chemischen Energieänderungen in der Kette, 2) die Stromwärme, 3) die dem Peltier'schen Phänomene entsprechenden Wärmeänderungen. Wir wollen nun annehmen, dass die Kette aus DD besteht, alsdann verschwindet in ihr mit grosser Annäherung die gesamte chemische Energie und es wird ihr Äquivalent als Stromwärme erhalten. Sei nun in mechanischem Masse E die E. M. K., W der Widerstand, J die Stärke des betrachteten Stromes, so ist die in der Zeit t durch einen Querschnitt seiner Leiter fliessende Elektrizitätsmenge Jt, und deren als Wärme erhaltene Arbeit gleich

$$A\, J^2\, W\, t = A\, E\, J\, t,$$

worin A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit bezeichnet.

Ist ferner Q das Wärmeäquivalent der chemischen Vorgänge, die in der Kette stattfinden, wenn sie die Stromeinheit während der Zeiteinheit durchfliesst, so ist für die aus DD bestehende Kette

$$A\,E\,Jt = Q\,Jt, \text{ oder} \qquad (1)$$
$$A\,E = Q.$$

Nun werde ein Elektrolyt in den Strom eingeschaltet, zu dessen Zerlegung unter den gegebenen Bedingungen Arbeit verbraucht wird, in dem aber vor seiner Einschaltung keine E. M. K. wirksam war, und der Gesamtwiderstand des Stromes durch Ausschalten von Drahtlängen wie vorhin gleich W gemacht. Der Strom wird dann auf $J' < J$ sinken. Da aber der Widerstand unverändert geblieben ist, so kann die Stromabnahme $J - J'$ nur von einer Abnahme der E. M. K. herrühren; letztere kann also nach Einschaltung der Elektrolyten durch

$$E' = E - P, \; P > 0$$

bezeichnet werden. Wählt man nun die Zeit t', während welcher der Strom J' durch die Zersetzungszelle fliesst, so, dass

$$J'\,t' = Jt$$

wird, so müssen die chemischen Prozesse, die in der Kette nach Einschaltung des Elektrolyten während der Zeit t' erfolgen, quantitativ und qualitativ gleich denen sein, die in ihr vorher in der Zeit t stattfanden. Zu qualitativ und quantitativ gleichen chemischen Änderungen gehören aber gleiche Quantitäten chemischer Energie, gleichgültig, ob sie langsamer oder schneller erfolgen: also ist die von der betrachteten Kette gelieferte chemische Energie, wenn sie der Strom J' während der Zeit t' durchfliesst

$$Q\,J'\,t' = Q\,J\,t = A\,E\,J\,t. \qquad (2)$$

Die Arbeit des Stromes J' in der Zeit t ist aber nur

$$A\,E'J\,t' < Q\,J'\,t';$$

die Stromarbeit in einer gewissen Zeit ist also jetzt kleiner als die Energie der chemischen Prozesse, die während derselben Zeit in der Kette stattfinden, und zwar ist die Differenz zwischen beiden

$$d = Q\,J'\,t' - A\,E'\,J'\,t' = A\,P\,J'\,t'. \qquad (3)$$

Finden bei der Einschaltung des Elektrolyten auch Änderungen des Gesamtwiderstandes statt, so kann der ganze Vorgang in die Änderung der E. M. K. ohne die des Widerstandes und in die Änderung des Widerstandes ohne die der E. M. K. zerlegt werden. Durch die letztere wird der Strom geändert nicht aber die Arbeit einer gegebenen Elektrizitätsmenge; sie kann daher hier unberücksichtigt bleiben.

Für den in der Kette verschwindenden Überschuss d der chemischen Energie über die Stromwärme, der nicht als Wärme auf den Leitern zurückerhalten wird, muss eine äquivalente entstehende Energie nachgewiesen werden.

Dieses ist das zu lösende Problem.

Nach der üblichen Auffassung leistet die Energie $d = A\,P\,J'\,t'$ die Arbeit, und zwar die gesamte Arbeit, die zur Trennung der Jonen in der Zersetzungszelle notwendig ist. Letztere wäre also für die Strom- und Zeiteinheit gleich P. Hat nun P im gegebenen Falle einen bestimmten unteren Wert, so folgt hieraus, dass die Trennung der Jonen eines bestimmten Elektrolyten eine gewisse untere Grenze der E. M. K. des elektrolytischen Stromes bedingt. Denn soll überhaupt ein Strom in der zur Trennung der Jonen erforderlichen Richtung fliessen können, so muss offenbar die untere Grenze von $P < E$ sein.

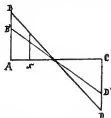
Wie aber am Anfange dieses Aufsatzes erwähnt wurde, gehen die Meinungen über den Betrag von P weit auseinander und für keine sind irgendwelche Thatsachen anzuführen; vielmehr können Ströme von schwacher E. M. K. Elektrolyte von hoher Verbindungswärme zerlegen, und P kann somit beliebig klein sein, wofür jedoch, wie oben gezeigt, eine genügende Erklärung ebenfalls nicht gegeben wird. Schon aus diesen Gründen kann die übliche Auffassung der elektrolytischen Arbeit als eine befriedigende Lösung des oben aufgestellten Problems nicht gelten und überdies ist gegen sie, wie sich alsbald zeigen wird, noch ein allgemeiner Einwand zu erheben.

Für die weitere Untersuchung werde angenommen, dass der Stromkreis annähernd linear ist; ist er thatsächlich anders gestaltet, so sind die einzelnen Stromfäden, in die er dann zerlegbar, gesondert zu betrachten. Ich erinnere nun zunächst an einige Sätze der Stromtheorie.

Bekanntlich ist die gesamte E. M. K. eines Stromes gleich der Differenz zwischen dem höchsten und dem niedrigsten Werte, den das Potential der auf der Oberfläche seiner Leiter verteilten freien Elektrizität auf die Einheit der bewegten Elektrizität hat. Ist also vor Einschaltung der Zersetzungszelle der höchste Wert dieses Potentials V, der niedrigste, der ihm entgegengesetzt gleich ist, demnach $-V$, so wird $E = 2V$. Ebenso ist nach Einschaltung des Elektrolyten die übrigbleibende E. M. K. $E' = 2\,V'$, $V' < V$, zu setzen, wenn V' dann die analoge Bedeutung hat wie vorher V.

Ferner sind die Änderungen des Potentials zwischen V und $-V$ und zwischen V' und $-V'$ durch gerade Linien darzustellen. Diese erleiden an denjenigen Punkten des Stromkreises, wo E. M. K. K. wirksam sind, eine Unterbrechung; da aber für die Stromarbeit nur die Summe der E. M. K. K. und nicht ihre Anordnung in Betracht kommt, so

können sämtliche E. M. K. K. in einem Punkte angenommen werden, wodurch die Potentiallinie in allen anderen Punkten stetig wird. Wenn wir demnach (untenst. Fig.) den gesamten reducierten Widerstand des Stromes durch die Gerade AC darstellen, sie zur Abscissenaxe eines rechtwinkligen Coordinatensystems wählen, und die Werte die das vor-



stehend angegebene Potential in den einzelnen Punkten hat, in ihnen als Ordinaten antragen, indem wir $AB = V$, $AB' = V'$, $CD = -V$, $CD' = -V'$ machen; so ist die Gerade BD die Potentiallinie vor, und die Gerade B'D' die Potentiallinie nach Einschaltung des Elektrolyten. Ist dann x irgend ein Punkt im Inneren eines Stromleiters und sind V_x bezw. V'_x, die Werte, die das Potential in ihm vor und nach jener Einschaltung hat, so ist

$$V : V' = V_x : V'_x = c. \qquad (4)$$

Die E. M. K. K., 2 V und 2 V' sind aber, wenn ein stationärer Zustand eingetreten ist, constant; folglich ist auch

$$c = \text{Const.}$$

Das Verhältnis der Werte die das genannte Potential in irgend einem Punkte der Leitung vor und nach der Einschaltung des Elektrolyten hat, ist also constant, und zwar ist diese Constante positiv, da V und V' dasselbe Vorzeichen haben müssen; denn sonst erhielte der Strom nach Einschaltung der ursprünglich keine E. M. K. besitzende Zersetzungszelle eine entgegengesetzte Richtung wie vorher, was nicht sein kann.

Um nun Aufklärung darüber zu erhalten, wie die vorstehend angegebene Potentialänderung entsteht, stellen wir die Ausdrücke für die Potentiale V und V' auf.

Bezeichnet e die in einem Oberflächenpunkte der Stromleiter vor Einschaltung des Elektrolyten enthaltene freie positive oder negative Elektrizität und r den Abstand dieses Punktes von irgend einem inneren Punkte x der Leitung, in dem die Einheit der bewegten Elektrizität angenommen werde, so ist bekanntlich $\frac{e}{r}$ das Potential zwischen beiden Punkten, das positiv oder negativ anzusetzen ist, je nachdem Abstossung oder Anziehung stattfindet. Werden die analogen Ausdrücke für alle Kombinationen aus dem Punkte x und irgend einem Oberflächenpunkte der Stromleiter gebildet und summiert, so stellt $\sum \frac{e}{r}$ das Potential der freien Elektrizität auf einen inneren, die Einheit der bewegten Elektrizität enthaltenden Punkt dar, wobei für e die in den einzelnen Oberflächenpunkten enthaltenen positiven oder negativen Elektrizitätsmengen und für r jedesmal der Abstand zu setzen ist, den der Punkt x von dem im Zähler stehenden e hat. Es ist also

$$V_x = \sum \frac{e}{r} \qquad (5)$$

und zufolge von (4)

$$V' x = \frac{1}{c} V_x = \frac{1}{c} \sum \frac{e}{r} \qquad (6)$$

Die Summen V_x und V'_x enthalten dieselbe Anzahl von Gliedern; denn die reducierten Gesamtwiderstände der vor und nach der Einschaltung des Elektrolyten vorhandenen Ströme (obige Figur) sind gleich und demnach durch Drähte aus demselben Material, von derselben Länge und von demselben Querschnitte darzustellen, die dieselbe Anzahl von Oberflächen- und inneren Punkten in denselben gegenseitigen Abständen besitzen: jedem $\frac{e}{r}$ in V_x entspricht also ein $\frac{1}{c} \cdot \frac{e}{r}$ in V'_x, und r ist jedesmal in beiden gleich. Folglich ist in den Ausdrücken $\frac{1}{c} \cdot \frac{e}{r}$ e durch c zu dividieren, d. h. ein Oberflächenpunkt, worin vor Einschaltung des Elektrolyten die freie Elektrizität e vorhanden ist, enthält nach ihr die Menge $\frac{e}{c}$, die dasselbe Vorzeichen hat wie e; da, wie oben gezeigt, c positiv ist.

Der absolute Betrag der freien Elektrizität hat also in jedem Oberflächenpunkte der Stromleiter um $e - \frac{c}{e} = \frac{c-1}{c} e$ abgenommen, oder in jedem Oberflächenpunkte sind zu den dort vorhandenen e Einheiten freier Elektrizität $\frac{c-1}{c} e$ Einheiten entgegengesetzter Elektrizität hinzugekommen.

Die auf der Oberfläche der Leiter befindliche freie Elektrizität hat nun ausser auf deren innere Punkte auch auf die zu ihr selbst gehörenden elektrischen Quantitäten ein Potential, dessen Ausdruck jetzt aufzustellen ist. Ich bezeichne dazu die einzelnen Oberflächenpunkte der Leiter mit $1 \ldots n$, und die in ihnen vor Einschaltung der Elektrolyten vorhandenen elektrischen Quantitäten, die oben allgemein mit e bezeichnet wurden, mit $e_1 \ldots e_n$. Sind dann a und b zwei zu den $1 \ldots n$ gehörende Oberflächen-

punkte, in denen sich die freien Elektrizitäten e_a, e_b befinden und deren gegenseitiger Abstand s_{ab} ist, so ist das Potential beider Punkte in Bezug auf einander $\frac{e_a \cdot e_b}{s_{ab}}$, das positiv oder negativ ist, je nachdem e_a und e_b gleiche oder entgegengesetzte Vorzeichen haben. Das Potential der freien Elektrizität auf sich selbst wird erhalten, indem man für alle Kombinationen aus je zwei Oberflächenpunkten der Stromleiter die entsprechenden Ausdrücke bildet und alle summiert. Das gesuchte Potential, das mit R bezeichnet werde, ist also

$$R = \frac{1}{2} \sum \frac{e_i e_k}{s_{ik}}, \qquad (7)$$

worin für i, k alle möglichen Kombinationen aus je zwei verschiedenen Zahlen der Reihe 1 . . . . n zu setzen sind, und die Summe mit $\frac{1}{2}$ zu multiplizieren ist; weil in ihr je zwei elektrische Elemente zwei Kombinationen geben: z. B. e_a und e_b die Kombinationen $e_a e_b$ und $e_b e_a$, die beide nur ein Potential in Bezug auf einander haben. Durch die Einschaltung des Elektrolyten ohne Änderung des Gesamtwiderstandes werden nun, wie schon oben bemerkt, weder die Anzahl noch die gegenseitigen Abstände der Oberflächenpunkte auf den reducierten Widerständen geändert, so dass das Potential der freien Elektrizität auf sich selbst nach ihr dieselbe Anzahl von Gliedern hat wie vor ihr, ferner behält der Abstand s_{ik} für jedes Glied seinen Wert, dagegen hat, wie oben gezeigt, die freie Elektrizität in jedem Punkte nur $\frac{1}{c}$ ihres vorherigen Betrages; also wird das Potential der freien Elektrizität auf sich selbst nach jener Einschaltung

$$R' = \frac{1}{2c} \sum \frac{e_i e_k}{s_{ik}} \qquad (8)$$

Die Potentialänderung R — R' kann wie die Änderung V—V' in der Weise stattfinden, dass von jedem Elemente der freien Elektrizität die ihm gleichnamige Quantität $\frac{c-1}{c}$ e abgezogen und in die Unendlichkeit abgestossen wird, oder auch so, dass von jedem e $\frac{c-1}{c}$ e durch die entgegengesetzt gleiche Quantität neutralisiert werden; in beiden Fällen entspricht die genannte Potentialänderung einem Arbeitsäquivalente, über dessen Verbleib die übliche Theorie der elektrolytischen Arbeit keine Auskunft giebt. Das ist der allgemeine gegen sie zu erhebende Einwand. Hiernach entsteht die Aufgabe, eine solche Verwendung dieses Arbeitsäquivalentes nachzuweisen, die dem Prinzip von der Erhaltung der Energie und den Bedingungen stationärer Strömung genügt.

(Fortsetzung folgt.)

ÜBER JONEN.

Von *Dr. Heinrich Gerstmann.*

(Schluss.)

Wird dieses Gemisch aus Sauerstoffmolekülen und aus Wasserstoffmolekülen aber plötzlich stark erhitzt, so wird die chemische Anziehung zwischen den einzelnen Atomen dahin abgeändert, dass nun plötzlich die chemische Anziehung zwischen einem Sauerstoffatom und zwei Wasserstoffatomen grösser wird, als die zwischen je zwei Sauerstoffatomen zu einander und die zwischen je zwei Wasserstoffatomen zu einander, ja diese Anziehung von zwei Wasserstoffatomen zu einem Sauerstoffatom wird so gross, dass dadurch die Wasserstoffmoleküle und die Sauerstoffmoleküle, jedes in zwei Atome, zerrissen werden: die auf diese Weise entstandenen Einzelatome, von denen ja jedes mit positiv-elektrischer und mit negativ-elektrischer Energie versehen ist, können, eben weil jedes beide Gattungen elektrischer Energie besitzt, als Einzelatome nicht bestehen und, der bei der plötzlichen Erhitzung entstandenen chemischen Anziehung folgend, werden sich immer zwei Wasserstoffatome mit einem Sauerstoffatom verbinden.

Es entsteht auch im zweiten Fall Wasser, welches sich aber von demjenigen Wasser, welches bei niedriger Temperatur aus positiv-elektrischen Wasserstoffatomen und negativ-elektrischem Sauerstoff entstand, dadurch unterscheidet, dass bei dem im zweiten Fall entstandenen vorläufig noch in jedem Wasserstoffmolekül jedes Wasserstoffatom mit positiv-elektrischer und mit negativ-elektrischer Energie ausgestattet ist und ebenso jedes Sauerstoffmolekül mit positiv-elektrischer Energie und mit negativ-elektrischer Energie, bei dem im ersten Fall, bei gewöhnlicher Temperatur entstandenen Wasser aber jedes Sauerstoffatom nur mit negativ-elektrischer Energie und jedes Wasserstoffatom nur mit positiv-elektrischer Energie.

Es ist früher bemerkt worden, dass Sauer-

stoffatome niemals mit positiv-elektrischer Energie allein belastet vorkommen, sondern entweder mit positiv-elektrischer und mit negativ-elektrischer Energie zusammen, oder nur mit negativ-elektrischer; ebenso wurde früher erwähnt, dass Wasserstoffatome niemals mit negativ-elektrischer Energie allein belastet vorkommen, sondern stets mit positiv-elektrischer und mit negativ-elektrischer zusammen, oder nur mit positiv-elektrischer Energie; schon hieraus lässt sich erkennen, dass der Sauerstoff eine gewisse Vorliebe hat für negativ-elektrische Energie und ebenso der Wasserstoff für positiv-elektrische Energie. Diese spezifischen Verwandtschaften machen sich auch bei dem im zweiten Fall entstandenen Wasser, dessen Moleküle aus Sauerstoff- und Wasserstoff-Atomen bestehen, deren jedes beide Arten elektrischer Energie besitzt, in der Weise geltend, dass die am Sauerstoffatom hängende positiv-elektrische Energie zum Wasserstoffatom übergeht, und die am Wasserstoffatom hängende negativ-elektrische Energie zum Sauerstoff. Da im Wasser immer ein Sauerstoffatom mit zwei Wasserstoffatomen zu einem Molekül Wasser verbunden ist, wird man sich den Energieaustausch so vorstellen müssen, dass die positiv elektrische Energie des Sauerstoffatoms sich auf die beiden Wasserstoffatome verteilt und dass die negativ-elektrischen Energieen der beiden Wasserstoffatome zusammen auf das mit ihnen verbundene Wasserstoffatom übergehen; im Wassermolekül enthält das Sauerstoffatom ebensoviel negativ-elektrische Energie, wieviel die beiden Wasserstoffatome zusammen an positiv-elektrischer Energie besitzen. Man bezeichnet dies dadurch, dass man sagt, im Wassermolekül bildet das eine Sauerstoffatom das Anion, während die beiden Wasserstoffatome zusammen das Kation bilden; die drei Atome zusammen bilden die beiden Jonen, aus welchen sich das Wasser zusammensetzt.

Die einzelnen Atome besitzen nun ausser ihrer chemischen Energie, welche bewirkt, dass gewisse Atome zu anderen Atomen angezogen werden und an ihnen haften, und neben ihrer elektrischen Energie, welche bewirkt, dass gleichartig elektrische Energien sich abstossen und ungleichartig elektrische Energien sich anziehen, auch mechanische Energie, welche bewirkt, dass die einzelnen Atome im Molekül gerade solche Bewegungen aus führen, wie die früher erwähnten Bewegungen der Moleküle im Molekularverbande. Die einzelnen Atome machen fortschreitende, rollende und schwingende Bewegungen und in einzelnen Fällen ist die fortschreitende Bewegung des Atoms so stark, dass sie die chemische Anziehung der Atome und die Anziehung ihrer elektrischen Energieen überwindet; dann reisst sich ein Atom aus dem Molekül; sofort aber trifft ein solches Atom auf andere Atome mit andersartiger elektrischer Energie, und nunmehr überwindet die elektrische Anziehung wieder die fortschreitende Bewegung der Atome, es bilden sich aus den einzelnen Atomen sofort wieder ganze Moleküle.

Dass die fortschreitende Bewegung der Atome in einem Moment stärker ist, als ihre elektrische Energie, und im nächsten Moment wieder schwächer, als diese, erscheint nicht unbegreiflich, wenn wir uns erinnern, dass die mechanische Energie der Atome sich ja neben der fortschreitenden Bewegung auch in rollenden und schwingenden Bewegungen äussert.

Wir sehen, wenn ein Billardball angestossen wird, dass er eine fortschreitende Bewegung macht und dabei sich auch um sich selbst dreht: trifft der Ball in seinem Fortschreiten nun auf einen zweiten, so wirkt der Stoss beider häufig in der Weise, dass beide Bälle sich langsamer vorwärts bewegen, als vor dem Stoss, während ihre rollende Bewegung stärker geworden ist.

Gerade so kann es kommen, dass, wenn mehrere Atome, die sich vorwärts bewegen, auf einander stossen, ihre fortschreitende Bewegung schwächer wird; von der mechanischen Energie der Atome, deren Gesamtgrösse ja unverändert bleibt, ist der Teil, welcher sich als fortschreitende Bewegung äussert, schwächer geworden, und um den gleichen Betrag der mechanischen Energie, um welchen die fortschreitende Bewegung schwächer wurde, wird die rollende Bewegung grösser; diese rollende Bewegung aber giebt dem Atom durchaus nicht das Bestreben, sich von anderen Atomen loszureissen, wie es die fortschreitende Bewegung thut.

Indem also ein Atom in einem Moment eine starke fortschreitende Bewegung hat, im nächsten Moment, in Folge des Anstossens an andere Atome, die fortschreitende Bewegung sich zum Teil in rollende Bewegung umsetzt, kann es wohl vorkommen, dass in einem Moment die fortschreitende Bewegung der Atome stärker ist, als die chemische und elektrische Anziehung, und dass im nächsten Moment wieder die chemische und elektrische Anziehung stärker ist, als die fortschreitende Bewegung.

Auf diese Weise werden also in unserm Gefäss mit Wasser stets einzelne Wassermoleküle in Sauerstoffatome und Wasserstoffatome zerfallen, ein freigewordenes negativ-elektrisches Sauerstoffatom wird aber sofort wieder mit zwei ebenfalls frei gewordenen positiv-elektrischen Wasserstoffatomen sich zu einem Wassermolekül verbinden.

Je grösser die mechanische Energie ist, welche den einzelnen Atomen innewohnt, um so häufiger wird es auch vorkommen, dass die fortschreitende Bewegung der Atome deren elektrische und chemische Anziehung überwindet; die mechanische Energie der Atome (und der Moleküle) aber nennen wir Wärme; ein Körper ist wärmer, als ein andrer, das heisst: die Atome, und übrigens auch die Moleküle, des ersten Körpers besitzen mehr mechanische Energie, als die des zweiten; wird also das Gefäss mit Wasser erwärmt, so wird die Menge der einzelnen Atome, welche aus ihren Molekülen herausspringen, um sich im nächsten Moment mit anderen Atomen zu Molekülen zu vereinigen, grösser, als sie es war, bevor die Erwärmung eintrat.

Nunmehr verbinden wir die eine Seitenfläche des Wassergefässes mit dem positiven Pole einer elektrischen Batterie und ihre gegenüberliegende Seitenfläche mit dem negativen Pole derselben Batterie, und zwar wollen wir der deutlichen Vorstellung wegen annehmen, dass das Wassergefäss vor uns steht und wir die Seitenfläche, welche unserer rechten Hand benachbart ist, mit dem positiven Pol verbinden, und die der linken Hand benachbarte Seitenfläche mit dem negativen Pol.

Erinnern wir uns, dass eine elektrische Batterie eine Zusammenstellung ist, welche die Eigenschaft hat, dahin zu wirken, dass an ihren Endpunkten, welche man Pole nennt, stets eine gleiche Menge elektrischer Kraft vorhanden ist, an dem einen Ende eine gewisse Menge positiv-elektrischer Kraft, an dem andern Ende eine ebenso grosse Menge negativ-elektrischer Kraft, d. h. die elektrische Batterie giebt dem einen Pol, dem positiven Pol, die Fähigkeit, vermöge der auf ihm aufgespeicherten positiv-elektrischen Energie eine gewisse Menge negativ-elektrischer Energie anzuziehen, und dem andern, dem negativen Pol, giebt sie die Fähigkeit, eine gewisse Menge positiv-elektrischer Energie anzuziehen, und wenn jeder der Pole ein Quantum entgegengesetzt lautender elektrischer Energie angezogen hat, dadurch also der Vorrat an elektrischer Energie, welche die entgegengesetzte elektrische Energie anzuziehen bereit ist, vermindert werde, so ist es die Eigentümlichkeit der elektrischen Batterie, dass sie sofort wieder von Neuem in den Polen so viel elektrische Anziehungskraft hervorruft, wie durch die Anziehung der entgegengesetzt lautenden elektrischen Energie verbraucht wurde so dass also in der That in den Polen der Batterie stets eine konstante Menge elektrischer Energie vorhanden ist.

Wenn wir nun die rechte Seitenfläche unseres mit Wasser gefüllten Gefässes mit dem positiven Pol der elektrischen Batterie verbinden und seine linke Seitenfläche mit ihrem negativen Pol, während die übrigen Wände des Gefässes aus einem Stoff bestehen, der die Elektrizität nicht leitet, so bilden die Seitenflächen des Gefässes nunmehr die eigentlichen Endstücke der elektrischen Batterie selbst, die Elektroden; die Elektrizität erzeugende Kraft der Batterie (oder, wie man es zu bezeichnen pflegt, ihre elektromotorische Energie) sammelt also in der rechten Seitenfläche des Wassergefässes eine gewisse Menge positiv-elektrischer Energie an und in seiner linken Seitenfläche eine ebenso grosse Menge negativ-elektrischer Energie.

Wir wissen aber aus früheren Ueberlegungen, dass von dem Wasser, welches unser Gefäss anfüllt, in jedem Moment eine Anzahl Moleküle in Folge der mechanischen Energie der Atome in ihre Jonen aufgelöst ist, in elektropositiven Wasserstoff und in elektronegativen Sauerstoff; sobald nun in den Endflächen des Wassergefässes elektrische Energie vorhanden ist, wird diese Energie auch zu wirken beginnen: wie beim Verdunsten einige Moleküle Wasser, welche sich aus ihrem Molekularverbande gelöst haben, in die Luft gelangen und als Wasserdampf in ihr verbleiben, so werden auch diejenigen Sauerstoffatome, welche gerade in dem Moment, wo die rechte Seitenfläche des Gefässes sich mit elektropositiver Energie anfüllt, in der Nähe dieser Gefässwand frei werden, sich nicht, wie es gewöhnlich der Fall ist, sofort mit ebenfalls frei gewordenen Wasserstoffatomen vereinigen, sondern die negativ elektrische Energie dieser Sauerstoffatome wird von der positivelektrischen Energie dieser Gefässwand angezogen und dort so kräftig festgehalten werden, dass die betroffenen Sauerstoffatome nicht mehr in das Innere der Wassermasse zurückgelangen, sondern gleichsam verdunstet dauernd an der elektropositiven Gefässwand haften bleiben. Ebenso werden diejenigen Wasserstoffatome, welche zur gleichen Zeit in der Nähe der elektro-negativen, linken Gefässwand frei wurden, in Folge der an diese Atome gebundenen positiv-elektrischen Energie von der negativen Elektrizität der linken Gefässwand angezogen werden und an derselben haften bleiben; hier hat also gleichsam eine Verdunstung von Wasserstoffatomen stattgefunden.

Die Wasserstoffatome dagegen, welche in der Nähe der rechten Gefässwand sich befanden, werden, da sie elektro-positive Energie besitzen, in Folge der elektropositiven Energie der rechten Gefässwand von dieser abgestossen, werden sich also in der Richtung auf die linke Gefässwand hin bewegen und

werden sich infolge ihrer mechanischen Energie so lange nach links hin bewegen, bis sie auf freie Sauerstoffatome treffen, welche so weit von der rechten Gefässwand entfernt sind, dass sie von der elektro-positiven Energie derselben nicht mehr angezogen werden können, und mit diesen Sauerstoffatomen werden sich die von der rechten Gefässwand abgestossenen Wasserstoffatome zu Wassermolekülen vereinigen.

Ebenso werden die an der linken Gefässwand frei gewordenen Sauerstoffatome, da sowohl sie, als auch die linke Gefässwand elektro-negative Energie besitzen, von dieser Wand abgestossen, sie bewegen sich nach rechts hin, thun das so lange, bis sie auf freie Wasserstoffatome treffen, welche zu weit von der linken Gefässwand entfernt sind, als dass die negativ-elektrische Energie dieser Gefässwand anziehend auf sie wirken könnte, und verbinden sich mit diesen Wasserstoffatomen zu Wassermolekülen.

Wir dürfen annehmen, dass auf diese Weise schnell alle freien Sauerstoffatome und alle freien Wasserstoffatome sich zu Wassermolekülen vereinigt, und diese Moleküle zu den Molekularverbänden, aus welchen unsere Wassermasse besteht, verbunden haben.

Die positiv-elektrische Energie der rechten Gefässwand ist nun aber dadurch, dass sie einige negativ-elektrische Sauerstoffatome an sich zog, verringert worden, denn positiv-elektrische Energie ist ja Nichts, als die Fähigkeit, negativ-elektrische Energie anzuziehen; dasjenige Quantum positiv-elektrischer Energie der Gefässwand, welches negativ-elektrische Energie der Sauerstoffatome schon an sich gezogen hat, hat aber dadurch die Fähigkeit verloren, weitere negativ-elektrische Energie anzuziehen — es ist also auf der rechten Gefässwand nicht mehr so viel Fähigkeit vorhanden, negativ-elektrische Energie anzuziehen, als vorher; ebenso hat die linke Gefässwand, nachdem sie eine gewisse Menge positiv-elektrischen Wasserstoffes an sich gezogen hat, nicht mehr so viel Fähigkeit, positiv-elektrische Energie anzuziehen, als vorher.

Nun kommt die elektromotorische Energie der angewandten elektrischen Batterie zur Geltung; denn diese elektro-motorische Energie der elektrischen Batterie äussert sich ja in dem Bestreben, in ihren Polen — und als Pole der Batterie sind die rechte und die linke Gefässwand zu betrachten — stets eine konstante Menge elektrischer Energie zu erzeugen; es wird also durch die elektomotorische Energie der elektrischen Batterie die freie positiv-elektrische Energie der rechten Gefässwand, welche durch Anziehung von negativ-elektrischen Sauerstoffatomen verbraucht wurde, wieder ergänzt, und ebenso wird die negativ-elektrische Energie der linken Gefässwand, welche durch Anziehung von positiv-elektrischen Wasserstoffatomen verbraucht wurde, ebenfalls wieder ergänzt, in beiden Gefässwandungen entsteht wieder die vorige Fähigkeit, ungleichnamige Elektrizität anzuziehen. Inzwischen sind aber durch die mechanische Energie der Wassermoleküle einzelne Moleküle auch in die Nähe der Gefässwände getragen worden, und wenn nun in Folge der mechanischen Energie der Atome einige dieser in der Nähe der Gefässwände befindlichen Moleküle in positiv-elektrischen Wasserstoff und negativ-elektrischen Sauerstoff zerrissen werden, so wird die wiederhergestellte positiv-elektrische Energie der rechten Wand so auf die in ihrer Nähe befindlichen negativ-elektrischen Sauerstoff-atome wirken, dass letztere an der zechten Gefässwand haften bleiben und die zu ihnen gehörigen positiv-elektrischen Wasserstoffatome nach links hin abgestossen werden, wo sie sich mit ihnen begegnenden, noch nicht von der rechten Wand angezogenen Sauerstoffatomen zu Wassermolekülen verbinden, und ebenso wird die wiederhergestellte negativ-elektrische Energie der linken Gefässwand auf die in ihrer Nähe frei gewordenen positiv-elektrischen Wasserstoffatome anziehend wirken und die zu diesen gehörigen negativ-elektrischen Sauerstoffatome nach rechtshin abstossen, bis diese auf Wasserstoffatome treffen, welche noch nicht von der linken Gefässwand angezogen sind, und sich mit ihnen zu Wassermolekülen vereinigen.

In dieser Weise wird die elektrische Energie der Gefässwände durch die elektromotorische Energie der elektrischen Batterie immer wieder ergänzt, immer wieder werden durch die mechanische Energie Wassermoleküle in die Nähe der Gefässwände getragen und immer wieder werden, nachdem durch die mechanische Energie der Atome Wassermoleküle in Sauerstoffatome und Wasserstoffatome zerrissen sind, an der rechten Gefässwand negativ-elektrische Sauerstoffatome und an der linken Gefässwand positiv-elektrische Wasserstoffatome angezogen werden, so lange, bis der ganze, in dem Gefäss vorhandene Wasservorrat in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt und der elektro-negative Sauerstoff an der positiv-elektrischen rechten Gefässwand, am positiven Pol der elektrischen Batterie, auch Anode genannt, angesammelt ist, und der elektro-positive Wasserstoff an der negativ-elektrischen linken Gefässwand am negativen Pol der elektrischen Batterie, auch Kathode genannt; ist diese vollkommene Teilung des Wassers in elektro-positiven Wasserstoff und in elektro-negativen Sauerstoff in Folge der

Einwirkung der elektrischen Batterie vollzogen, so sagt man, das Wasser ist elektrolysiert, oder es ist eine Elektrolyse des Wassers vorgenommen worden.

Wenn die elektro-positiven Wasserstoffatome von der negativen Elektrode angezogen und an ihr angesammelt sind, so ist dadurch die Fähigkeit dieser elektrischen Energieen der Atome, Atome mit gleichnamigen elektrischen Energien abzustossen, vernichtet. Elektrische Energie ist ja die Fähigkeit, gleichnamige elektrische Energie abzustossen oder ungleichnamige elektrische Energie anzuziehen; indem also die elektrischen Energien der Atome sich dadurch bethätigt haben, dass sie von den Elektroden angezogen sind und an diesen dauernd festgehalten werden, können dieselben elektrischen Energien der Atome sich nicht noch einmal dadurch bethätigen, dass sie gleichnamige elektrische Energieen abstossen.

Die chemische Anziehung zwischen den Sauerstoffatomen, das Bestreben dieser Atome, sich zu Molekülen zu vereinigen, wird also nicht mehr hintertrieben durch die Abstossung der gleichnamigen elektrischen Energien der einzelnen Sauerstoffatome, ebensowenig wird die chemische Anziehung zwischen den einzelnen Wasserstoffatomen jetzt noch durch ihre positiv-elektrische Energie behindert, und so bilden sich denn aus den Sauerstoffatomen an der positiven Elektrode Sauerstoffmoleküle und aus den Wasserstoffatomen an der negativen Elektrode Wasserstoffmoleküle.

Das abwechselnde Entstehen von elektrischer Energie an den Polen der galvanischen Batterie in Folge der elektromotorischen Kraft und Verbrauchen dieser Energie durch Anziehung entgegengesetzt lautender, an die Sauerstoffatome und Wasserstoffatome gebundener elektrischer Energie bildet zusammen den elektrischen Strom, und je grösser die Menge der in einer Sekunde entstandenen und verbrauchten elektrischen Energie ist, um so grösser, sagt man, ist die Stromstärke. Von der Stromstärke hängt die Zeit ab, in welcher eine Elektrolyse vor sich geht. Wenn zwei gleiche Gefässe mit je einem Liter Wasser, jedes mit einer elektrischen Batterie verbunden werden, so wird derjenige Liter Wasser zuerst elektrolytisch zersetzt sein, welcher mit derjenigen Batterie verbunden ist, die nach ihrer Natur und Zusammensetzung den stärkeren elektrischen Strom liefert. Man findet in Abhandlungen über elektrische Technik ausser dem Ausdruck Stromstärke häufig auch noch den Ausdruck elektrische Spannung oder elektrisches Potential; um uns eine Vorstellung von dem Verhältnis der Spannung zu der Stromstärke zu bilden, wollen wir uns ein Bild von der elektrischen Energie machen.

Der Begriff der elektrischen Energie, darauf muss besonders hingewiesen werden, entzieht sich zur Zeit noch unserer Vorstellung, aber um einzelne Erscheinungen zu verstehen, wollen wir uns die elektrische Energie in einem Bilde vorstellen, von dem wir freilich nicht wissen, ob es zufällig mit dem wirklichen Gegenstand übereinstimmt oder nicht.

Wir denken uns also, die elektrische Energie der Atome bestände in einer pendelartigen Schwingung derselben, etwa so, dass elektro-positive Atome von rechts nach links schwingen, und elektro-negative von oben nach unten; Atome, welche zugleich elektropositive und elektro-negative Energie besitzen, würden also zugleich von rechts nach links und von oben nach unten schwingen, d. h. solche Atome schwingen in einem Kreise. Wir können uns denken, dass gerade wie der Magnet das Eisen anzieht, ein Atom, welches von rechts nach links schwingt, das Bestreben hat, ein Atom anzuziehen, welches von oben nach unten schwingt, und zugleich auch das Bestreben, ein anderes von rechts nach links schwingendes Atom abzustossen. Hat ein von rechts nach links schwingendes Atom ein von oben nach unten schwingendes oder soviel Atome angezogen, dass in der dadurch entstandenen Verbindung gleichviel Schwingung von rechts nach links und von oben nach unten vorhanden ist, dass also diese Verbindung in einem wirklichen Kreise schwingt, so hat die von rechts nach links gehende Bewegung ihre anziehende Energie befriedigt, und ebenso die von oben nach unten gehende, es wird in den vereinten Atomen nicht mehr das Bestreben vorhanden sein, vermöge elektrischer Energie andere Atome anzuziehen.

In einer elektrischen Batterie, deren Pole durch einen Metalldraht verbunden sind, oder bei der der eine Pol mit der rechten Wand eines mit Flüssigkeit gefüllten Gefässes verbunden ist, der andere Pol mit der linken Wand, so dass in den Wänden stets elektrische anziehende Energie entsteht, im einen von rechts nach links gehende, im zweiten von oben nach unten gehende, und bei der diese Energieen durch gegenseitige Anziehung immer wieder ihr Anziehungsvermögen einbüssen, bedeutet, wie schon bemerkt wurde, die Anzahl dieser mit Anziehungskraft versehenen und darnach durch eingetretene elektrische Anziehung ihrer Anziehungskraft wieder verlustig gegangenen Atome die Stromstärke.

Nun kann es aber vorkommen, dass bei zwei galvanischen Batterien die Schwingungsweite der elektrisch-schwingenden Atome ganz verschieden ist. Bei der einen Batterie können

die Atome etwa um den millionsten Teil eines Millimeters schwingen, bei der andern um den zehnmillionsten Teil eines Millimeters, und dann, wollen wir sagen, ist bei der ersten Batterie die Spannung oder das Potential zehnmal so gross als bei der zweiten; dabei kann die Zahl der schwingenden Atome, also die Stromstärke, in beiden Batterien die gleiche sein, trotz der so verschiedenen Spannungen.

Es muss aber nochmals dringend darauf hingewiesen werden, dass dies Bild, das wir uns gemacht haben, um uns eine Vorstellung davon zu geben, dass der elektrische Strom die elektrische Masse bedeutet, die Spannung oder das Potential aber die Intensität der Energie, durchaus nicht das wahre Wesen der Elektrizität zu erschöpfen braucht; von diesem Wesen der Elektrizität haben wir zur Zeit noch keine Vorstellung. Von der Grösse der Spannung ist nun die Zeit, in der eine gewisse Menge Flüssigkeit elektrolytisch zersetzt wird, völlig unabhängig, diese Zeit ist abhängig von der Stromstärke.

Wie wir die Längeneinheit einen Meter nennen und die Masseneinheit ein Gramm, so nennen wir die Einheit der Stromstärke ein Ampère und die Einheit der Spannung ein Volt. Ein Strom, der in einer Sekunde 1,118 Milligramm Silber aus einer Silberverbindung elektrisch zu lösen im Stande ist, besitzt ein Ampère Stromstärke.

Ferner kommt es für die Zeit, in welcher ein Liter Wasser elektrolysiert wird, auf seine Temperatur an. Es ist schon erwähnt worden, dass Temperatur Nichts anderes bedeutet, als mechanische Molekular- und Atomenergie; die Temperatur des Wassers ist grösser, heisst, seine Atome und Moleküle besitzen mehr mechanische Energie. Wenn nun die Atome eines Gefässes voll Wasser wärmer sind, als die eines zweiten, d. h. wenn die Atome des im ersten Gefäss befindlichen Wassers grössere mechanische Energie besitzen, so wird auch die Zahl der Atome, bei welchen die mechanische Energie ausreicht, um das Molekül in seine Atome zu zerreissen, im ersten Gefäss grösser sein, als im zweiten; es wird also im ersten Gefäss eine grössere Zahl von positiv-elektrischen Wasserstoffatomen und von negativ-elektrischen Sauerstoffatomen in jeder Sekunde der anziehenden Wirkung der Gefässwände ausgesetzt sein, als im zweiten, es werden also im ersten Gefäss in jeder Sekunde an jeder Elektrode mehr Atome angezogen werden, als im zweiten; darum wird die Zahl der Sekunden, die nötig ist, den ganzen Liter Wasser zu elektrolysieren, in dem ersten Gefäss, in dem das wärmere Wasser ist, geringer sein, als diejenige, deren es bedarf, um den Liter kälteren Wassers zu zersetzen. Man drückt dies dadurch aus, dass man sagt, das wärmere Wasser leitet den elektrischen Strom besser, als das kältere, oder auch, das wärmere Wasser setzt dem elektrischen Strom einen geringeren Widerstand entgegen.

Ausser von der Temperatur der Flüssigkeit und von der Stromstärke hängt die Zeit, in der ein Liter einer bestimmten Flüssigkeit elektrolysiert wird, natürlich auch von den besonderen Eigenschaften der Flüssigkeit ab, und zwar kommt wesentlich in Betracht das Atomgewicht und die Valenz der Jonen, d. h. die Zahl von Wasserstoffatomen, welche durch das Anion chemisch angezogen und gebunden werden können.

Denken wir uns nun, der Inhalt des Gefässes, den wir der Eletrolyse unterwerfen wollen, bestände nicht aus reinem Wasser, sondern aus Wasser, in dem eine gewisse Menge Kochsalz gelöst ist. Verbinden wir dann wieder, wie vorher, die rechte Gefässwand mit dem positiven Pol der galvanischen Batterie, die linke Gefässwand mit deren negativem, so wird an der Anode, an der rechten Gefässwand, sowohl das Anion des Wassers, als auch das Anion des Kochsalzes sich ansammeln, und an der Kathode das Kation des Wassers und das Kation des Kochsalzes. Das Anion des Wassers ist, wie wir wissen, der Sauerstoff, das Kation des Wassers ist der Wasserstoff; wenn wir den elektrischen Strom einige Zeit lang auf die Flüssigkeit einwirken lassen und dann die an den Elektroden ausgeschiedenen Substanzen untersuchen, so finden wir dort neben dem Sauerstoff und Wasserstoff des Wassers an der Anode Chlor, an der Kathode Natrium. Also das Anion des Kochsalzes ist Chlor, dieses wird von der Anode elektrisch angezogen und von der Kathode elektrisch abgestossen, und das Kation des Kochsalzes ist das Natrium; dieses wird von der Kathode elektrisch angezogen und von der Anode elektrisch abgestossen.

Indem nun das Natrium des Kochsalzmoleküls, welches der rechten Gefässwand am nächsten lag, auf diese Weise von der rechten Gefässwand abgestossen wird, schwingt es nach links hin so lange, bis es auf das Chloratom trifft, welches dem von der rechten Gefässwand an gerechnet zweiten Chlornatriummolekül angehört, das in Folge der mechanischen Energie seiner Atome in die Jonen zerrissen wurde, und dessen Chloratom eben von der Anode der rechten Gefässwand, angezogen wird. Wir wollen aber der Einfachheit halber annehmen, dass dies zweite Chloratom schon so weit von der Anode entfernt ist, dass ihre elektrische Anziehung sich nur

noch schwach äussert, viel schwächer, als die elektrische Anziehung des positiv-elektrischen, von der Anode abgestossenen Natriumatomes; dann wird sich also das von rechts her kommende Natriumatom mit dem von links her kommenden Chloratom zu Chlornatrium, zu Kochsalz vereinigen; ebenso vereinigt sich das von dem von der rechten Glaswand an gerechnet zweiten Kochsalzmolekül stammende Natriumatom mit dem Chlor des dritten Kochsalzmoleküls, und so durch die ganze Länge des Gefässes hindurch immer ein Natriumatom, nach links hin sich bewegend mit dem Chloratom des nach links hin benachbarten Kochsalzmoleküls, indem dies Chloratom sich nach rechts hin bewegt. Wenn diese beiden Atome sich nun mit gleicher Schnelligkeit bewegten, also das Natriumatom eben so schnell nach links hin wanderte, wie das Chloratom nach rechts hin, so würde sich immer ein neues Kochsalzmolekül an der Stelle bilden, die genau in der Mitte zwischen den beiden Orten liegt, an denen sich vorher zwei Kochsalzmoleküle befanden, und das neu entstandene, am meisten nach rechts hin liegende Kochsalzmolekül würde ebenso weit von der Anode der rechten Gefässwand entfernt sein, wie das neu entstandene am meisten nach links hin liegende Kochsalzmolekül von der Kathode, von der linken Gefässwand entfernt ist.

Dies ist aber nicht der Fall. Vielmehr wandert das Chloratom doppelt so schnell nach rechts hin, als das Natriumatom nach links hin wandert; in Folge davon treffen sich die beiden gegen einander hin wandernden Atome nicht in der Mitte zwischen den Stellen, an denen früher zwei Kochsalzmoleküle lagen, sondern mehr nach rechts hin, und das am nächsten der rechten Gefässwand neu entstandene Kochsalzmolekül wird von dieser Wand weniger weit entfernt sein, als das der linken Gefässwand am nächsten liegende Kochsalzmolekül von dieser linken Gefässwand entfernt ist; indem sich in jeder Sekunde und bei jedem Neubilden von Kochsalzmolekülen aus schwingenden Chlor- und Natriumionen diese schnellere Wanderung des Chloratoms nach rechts hin geltend macht, werden die Kochsalzmoleküle immer näher an der Anode entstehen, als an der Kathode, es wird also an der Anode, der rechten Gefässwand, mehr Kochsalz entstehen, als an der Kathode, der linken Gefässwand; während also vor dem Beginn der Elektrolyse die Kochsalzlösung in dem ganzen Gefäss gleichmässig konzentriert war, wird, nachdem die Elektrolyse einige Zeit hindurch vor sich gegangen war, die Kochsalzlösung an der rechten Gefässwand konzentrierter sein, als an der linken.

Diese Veränderung der Konzentration in Folge der Elektrolyse bezeichnet man als die Wanderung der Jonen, und da die Stelle, wo sich die neuen Moleküle bilden, wesentlich abhängt von der Energie, mit welcher diejenigen Jonen von den Elektroden abgestossen oder angezogen werden, welche zu weit von den Elektroden entfernt sind, als dass diese Jonen sich noch als solche und elektrolysiert an den Elektroden ansammeln könnten, so giebt der Grad der Konzentrationsänderung, d. h. die Verschiedenheit der Konzentration der Salzlösung an den Elektroden, einen Massstab, um zu messen, mit welcher Energie diese Elektroden abgestossen und angezogen werden; diese Energie bezeichnet man aber als das spezifische elektrische Leitungsvermögen der Stoffe, aus denen die Jonen bestehen; also aus der Wanderung der Jonen kann man das spezifische Leitungsvermögen von Flüssigkeiten bestimmen.

Reines Wasser gefriert stets bei einer ganz bestimmten Temperatur, welche man eben deswegen die Gefriertemperatur des Wassers nennt und als die Temperatur von Null Grad bezeichnet. Ist in reinem Wasser ein fester Körper gelöst, so gefriert aus dieser Mischung das Wasser bei einer niedrigeren Temperatur, als Null Grad. Bei sehr verdünnten Lösungen treten nun hierbei ganz besonders beachtenswerte Erscheinungen ein. Während man nämlich annehmen muss, dass bei festen Körpern die Moleküle, gerade wie bei den Flüssigkeiten, in engere Verbände vereinigt sind, und auch dann, wenn die festen Körper in Flüssigkeiten gelöst sind, im Allgemeinen die gelöste Substanz in Molekularverbänden auftritt, kann man durch starke Verdünnung es dahin bringen, dass die Molekularverbände der gelösten Substanzen zerrissen werden und die Moleküle der gelösten Substanz einzeln in der Lösungsflüssigkeit schwimmen. Um sich dies zu erklären, braucht man sich nur vorzustellen, dass auch zwischen den Teilen der Lösungsflüssigkeit und des gelösten Körpers eine Art chemischer Anziehung besteht; wenn nun der gelöste Körper in sehr geringer Menge in die Lösungsflüssigkeit gebracht wird, wirken auf jedes Molekül des gelösten Körpers so viel Moleküle der Lösungsflüssigkeit anziehend, dass diese Anziehungen stärker werden, als diejenigen Anziehungen, in Folge deren sich die Moleküle des gelösten Körpers zu Molekularverbänden vereinigen; diese Molekularverbände werden also durch die Anziehung der Moleküle der Lösungsflüssigkeit zerrissen und der gelöste Körper besteht in isolierten Molekülen; man hat hierfür die Bezeichnung: der gelöste Körper ist disgregiert. Hat man nun in einer Lösung die gelöste

Substanz disgregiert, so wird die Gefriertemperatur der Lösungsflüssigkeit um so mehr herabgesetzt, je mehr Moleküle des festen Körpers in ihr gelöst enthalten sind, auf die Natur des gelösten Körpers kommt es hierbei nicht an.

Also wenn ein Liter Wasser, in dem ein Gramm Chlornatrium, welches n Moleküle enthält, gelöst und disgregiert ist, bei minus $^1/_{30}{}^0$ gefriert, so gefriert auch 1 Liter Wasser, in dem n Moleküle Bromnatrium oder Chlorkalium oder Bromkalium oder irgend einer anderen Substanz gelöst und disgregiert enthalten sind, ebenfalls bei minus $^1/_{30}{}^0$. Weil das Molekulargewicht des Chlornatriums (das des Wasserstoffs = 2 gesetzt) 58,513 beträgt, das des Bromnatriums 103,023, das des Chlorkaliums 74,593 und das des Bromkaliums 109,103, so werden in einem Gramm Chlornatrium eben soviel Moleküle enthalten sein, wie in 1,751 Gramm Bromnatrium, oder wie in 1,268 Gramm Chlorkalium, oder wie in 1,855 Gramm Bromkalium; also wenn wir in einem Liter Wasser 1,751 Gramm Bromnatrium lösen, oder 1,268 Gramm Chlorkalium, oder 1,855 Gramm Bromkalium — in jedem Fall wird das Wasser bei minus $^1/_{30}{}^0$ gefrieren. Diese merkwürdige Thatsache kann man benutzen, um festzustellen, aus wieviel Atomen eines Körpers ein Molekül besteht.

Denn wenn z. B. eine bestimmte Menge Phosphor, von dem man das Atomgewicht aus der Zersetzung anderer Körper kennt, gelöst wird, und vom Phosphor bilden immer vier Atome ein Molekül, so wird die gelöste Menge Phosphor natürlich nur halb so viel Moleküle bilden, als wenn sich immer nur zwei Atome zu einem Molekül vereinigen. Da man aber aus der Gefrierpunktserniedrigung einer Flüssigkeit bestimmen kann, wieviel Moleküle, in Grammen bestimmt, in ihr gelöst sind, so kann man danach bestimmen, ob die gelöste Menge Phosphor soviel Moleküle bildet, dass zur Bildung jedes Moleküls zwei Atome nötig sind, oder nur soviel Moleküle, dass zur Bildung jedes Moleküls vier Atome erforderlich sind.

Bei solchen Untersuchungen hat sich nun herausgestellt, dass, wenn man von gewissen Körpern sehr verdünnte Lösungen herstellt, die Gefriertemperatur um ganz ausserordentliche Beträge herabgesetzt ist, und wenn man aus dieser Gefrierpunktserniedrigung die Zahl der im Liter enthaltenen Moleküle berechnete, so war diese Zahl doppelt so gross, als sie, da es sich um Körper handelte, deren Zusammensetzung man auf anderem Wege genau bestimmt hatte, sein durfte.

Um dies zu erklären, hat man die Lehre aufgestellt, dass bei sehr grosser Verdünnung der gelöste Körper nicht blos disgregiert wird, sondern dass auch jedes einzelne disgregrierte Molekül noch in seine Jonen gespalten wird. Man sagt also, wenn in viel Wasser sehr wenig Chlornatrium gelöst ist, so wirken auf jedes Chloratom und jedes Natriumatom so viele Wassermoleküle anziehend ein, dass hierdurch die chemische Anziehung zwischen Chlor und Natrium und sogar auch die elektrische Anziehung zwischen der positiv-elektrischen Energie des Natriums und der negativ-elektrischen Energie des Chlors überwunden wird und jedes einzelne Chlornatriummolekül in ein Atom Chlor und ein Atom Natrium zerfällt.

Wir wissen ja nun zwar, dass einzelne Atome das Bestreben haben, sich mit anderen Atomen zu Molekülen zu verbinden, und dass da, wo jedes Atom mit positiv-elektrischer Energie und mit negativ-elektrischer Energie ausgerüstet ist, dies Bestreben auch stets zur Bildung von Molekülen führt; im vorliegenden Falle aber sind alle Chloratome nur mit negativ-elektrischer Energie ausgestattet; diese gleichnamigen elektrischen Energien stossen sich ab, und darum kann es nicht zur Bildung von Chlormolekülen kommen; ebenso sind alle Natriumatome mit positiv-elektrischer Energie ausgerüstet, auch diese gleichnamigen elektrischen Energien stossen sich ab, und so kann es auch nicht zur Bildung von Natriummolekülen kommen; die Anziehung zwischen je einem Chloratom und Natriumatom wird ja aber durch die grosse Anziehung der vielen vorhandenen Wassermoleküle hintertrieben.

Hier tritt also der eigentümliche Fall ein, dass eine elektrolytische Trennung ohne Anwesenheit eines elektrischen Stromes entsteht, und daneben ist dieser Fall noch dadurch ausgezeichnet, dass, was sonst nirgend vorkommt, Atome dauernd einzeln existieren, von denen mehrere sich vereinigen müssten, um ein Molekül zu bilden. Alle die grossen molekularen Arbeiten, die nötig sind, um die Salzmoleküle in Atome zu trennen und die elektrischen Energien zu überwinden, vollzieht der Mensch einfach dadurch, dass er ohne grosse Mühe ein wenig Chlornatrium mit viel Wasser übergiesst; den hauptsächlichsten Teil der Arbeit allerdings leisten die den Wassermolekülen innewohnenden Kräfte.

DIE ELEKTRISCHEN BLEIPULVER-AKKUMULATOREN.

Die „Compagnie francaise pour la pulvérisation des métaux“ konstruiert gegenwärtig Akkumulatoren, deren Wirksamkeit auf die Verwendung reinen und sehr feinen Bleistaubes als aktive Masse sich gründet. Diesen Bleistaub erhält man nach Mitteilungen J. A. Montpelliers, der im

Da das Gemisch aus Bleistaub und inaktiver Masse eine grosse Porosität besitzt, so durchdringt der Elektrolyt die ganze Masse viel besser, die chemische Aktion ist infolgedessen viel vollständiger und man erhält so eine sehr erhöhte Leistungsfähigkeit und ein grosses Rendement.

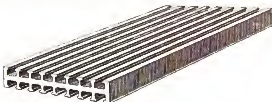


Fig. 1.

„L'Électricien“ ausführliche Veröffentlichungen über diesen Gegenstand macht, auf mechanischem Wege; derselbe wird bei seiner Verwendung mit einer inaktiven, sehr porösen Masse gemischt.

Mit dieser aktiven Masse werden die als Elektroden dienenden Platten beschickt. Diese Platten

Ein anderer Vorteil ist die gänzliche Vermeidung der misslichen Trennung der Bestandteile der Platten. Es zeigte sich, dass diese Trennung, welche in mehr oder minder hohem Grade bei fast allen Akkumulatoren, wo die aktive Masse aus Bleioxyden besteht, unvermeidlich ist, durch ober-

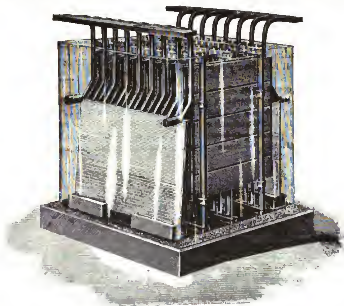


Fig. 2.

(Fig 1) sind aus Bleistreifen hergestellt und haben Ausfalzungen, deren Form aus der Figur hervorgeht.

Nach Angabe der Fabrikanten dieses Akkumulators stellt die Anwendung des reinen Bleis einen grossen Vorteil gegenüber derjenigen von Bleioxyden dar, da die so erhaltene aktive Masse einen absolut vollkommenen Kontakt mit dem Träger gewährleistet.

flächliche Verwandlung des Bleisuperoxyds in Bleisulfat vermieden wurde. Dieses Sulfat bildet eine feste und sehr harte Kruste, welche dem Durchgange des Stromes einen derartigen Widerstand bietet, dass die Spannung des Akkumulators rasch den Punkt erreicht, der durch das Aufhören der Entladung angezeigt ist, und zwar ehe die inneren

Teile an der Arbeit des Elementes hatten teilnehmen können. Unter diesen Bedingungen kann ein grosser Teil der aktiven Masse nichts zur Entladung beitragen und in demselben Momente, wo diese aufhört, werden die äusseren Partieen in sehr hartes Bleisulfat umgewandelt, während im Innern weiches und sehr schwammiges Bleisuperoxyd sich befindet. Dies ist der Grund, warum mehr oder weniger schnell, je nach dem Typus des Akkumulators, die Trennung der Bestandteile der Elektroden und infolgedessen auch die Ausserdienststellung des Elementes vermieden wird.

Es werden gegenwärtig zwei Typen des Elementes hergestellt.

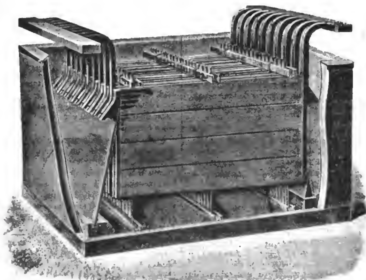


Fig. 3.

1. Typus *A* (Fig. 2) mit Glasbehälter für eine Leistungsfähigkeit, welche je nach den Grössenverhältnissen des Elementes von 32 bis 500 Ampère-Stunden schwankt. Das Gewicht des fertigen Elementes variiert von 12 bis 67 Kilogramm.

2. Typus *B* (Fig 3) dessen Elektroden in mit Blei bekleideten Holzbehältern sich befinden. Die Elemente dieses Typus sind für Leistungen von 336 bis 2640 Ampèrestunden konstruiert; das Gewicht eines vollständigen Elements des kleinsten Modells beträgt 91 Kilogramm; das schwerste wiegt 363 Kilogramm.

Der Aufbau dieser Akkumulatoren ist sehr glücklich gelöst. Jede Platte ist je nach der zu erhaltenden Leistung mit Hülfe einer veränderlichen Anzahl einzelner Platten von gleichen Dimensionen aufgebaut; diese letzteren sind an einen Rahmen angeschweisst, welcher auf jeder Seite einen Vorsprung trägt, der es gestattet, jede Elektrode an zwei Trägern aus isolierender Masse aufzuhängen. Diese Träger, im allgemeinen aus Glas hergestellt, befinden sich im Innern des Troges.

Der Zwischenraum zwischen den einzelnen Elektroden wird durch Glasröhren gleichmässig festgehalten; diese stehen senkrecht und ruhen mit ihrem unteren Ende in einer Rinne, welche sich am Boden des Troges befindet, während ihr oberer Teil durch zwei Glasleisten festgehalten wird. (Fig 2 und 3.) Der Elektrolyt besteht aus Wasser, welches mit reiner Schwefelsäure von spezifischem Gewichte 1,20 angesäuert ist.

Die von den Konstrukteuren garantierte Leistungsfähigkeit eines Elements (Typus *A*) von 36 Kilogramm Gewicht, 25 cm lange, 33 cm Weite und 38 cm Höhe beträgt:

	Betrag der Entladung	Kapazität in Ampèrestunden
Entladung in 4 Stunden	40,0	160
„ „ 5 „	35,0	175
„ „ 6 „	31,7	190
„ „ 8 „	28,1	225
„ „ 10 „	25,0	250

Bei der Entladung in 5 Stunden beträgt das Mittel der elektromotorischen Kraft 1,93 Volt. Die Entladung muss normal bei 1,84 Volt eingestellt werden, kann jedoch ohne Schaden weit unter diesen Punkt fortgesetzt werden.

Diese Akkumulatoren können auch in weniger als 4 Stunden entladen werden; in diesem Falle kann die Spannung zuletzt auf 1,80 Volt sinken.

Ein Element wurde seit Mai 1893 täglich geladen und entladen; die Entladung wurde fortgesetzt, bis die elektromotorische Kraft Null war. Trotzdem erlitt das Element keine Verschlechterung und seine Leistungsfähigkeit liess nur um etwa 10 % nach. Da demnach diese Akkumulatoren sehr leistungsfähig zu sein scheinen, wäre es wünschenswert, wenn diesen obigen von den Erfindern gemachten Angaben offizielle Versuche gegenübergestellt würden, so dass es möglich ist, diese ersteren Angaben zu kontrollieren.

DIE REINIGUNG DER ESSIGSÄURE AUF ELEKTROLYTISCHEM WEGE.

Die Reinigung der Essigsäure geschah bisher auf rein mechanischem Wege durch Destillation. Diese Destillation wurde meist aus kupfernen Blasen vorgenommen, wobei stets geringe Mengen essigsauren Kupfers mit in das Destillat übergerissen wurden. Da die chemische Reinigung der in der Technik angewandten Essigsäure von diesem essigsauren Kupfer zu kostspielig sein würde, so unterbleibt diese meist und so kommt es, dass insbesondere in der Färberei sich diese geringen Kupfermengen unangenehm geltend machen, besonders wird die Tönung roter Alizarinfarben dadurch verändert. Weitere Nachteile, welche die Destillation im Gefolge hat, sind die starke Abnutzung der Kupfergefässe und der starke Dampfverbrauch.

Es ist nun dem Ingenieur F. A. Eremin gelungen, eine Methode zur elektrolytischen Reinigung der Essigsäure zu finden, nach welcher bereits 30,000 Pud reine Essigsäure zu bedeutend billigerem Preise hergestellt wurden, als dies mittelst der Destillationsmethode hätte geschehen können.

Die Methode selbst hält der Erfinder bis zur Patenterlangung geheim, nur so viel lässt sich aus den Mitteilungen der „Zeitschrift für Elektrotechnik" entnehmen, dass der Apparat zwanzigmal weniger Raum einnimmt, als die bisher angewandten Destillierapparate und dass die auf elektrolytischem Wege gereinigte Essigsäure ganz bedeutend billiger ist, da die Arbeit sehr rasch vor sich geht, die Betriebskosten und die Abnützung des Apparates sehr gering sind. Die erhaltene Essigsäure ist infolge ihrer Reinheit hingegen qualitativ wertvoller und hat ausserdem nicht den scharfen und erstickenden Geruch, welcher der durch Destillation gereinigten Säure infolge eines Gehaltes an Ameisensäure und Alkohol eigen ist. Hierdurch entstehen besonders in solchen Betrieben, wo mit grossen Mengen Essigsäure gearbeitet wird, wie in Kattun-Druckereien, nicht zu unterschätzende sanitäre Vorteile für die Arbeiter.

Der Eremin'sche Apparat ist zur Zeit von der Fabrik N. W. Lepetschkin Söhne in Iwanowo-Woznessensk angekauft und dortselbst im Betriebe. M. K.

REFERATE.

Eine Theorie der Elektrolyse. Alfred H. Bucherer. (The Electrical World. 1895. 5. 138).

In dieser Arbeit, welche nicht verfehlen wird, in den weitesten wissenschaftlichen Kreisen reges Interesse zu erwecken, geht Verf. einleitend näher auf die Jonentheorie in ihrer bisherigen Gestalt ein und macht auf einige Widersprüche derselben aufmerksam. So sind die Ladungen der Jonen in Vergleich mit den statischen Ladungen ganz enorme und die Jonen elektrolytischer Lösungen müssen, da sie den Gesetzen der Gase folgen, als ständig mit ihren immensen Ladungen kollidierend angenommen werden. Die Grösse dieser Aufnahmsfähigkeit wird nur erreicht durch die in derselben enthaltene Verletzung des ersten Gesetzes der Thermodynamik, nämlich durch die Annahme, dass der Prozess der Neutralisation der Ladungen unter Absorption von Energie vor sich geht. Augenscheinlich kann ein Atom Zink durch Umwandlung in ein Jon Arbeit leisten. Man sollte nach der modernen Hypothese der Elektrolyse annehmen, dass das Jon infolge seiner Ladung Arbeit zu leisten im Stande sei; hier muss jedoch im Gegenteil auf dasselbe eingewirkt werden, um es von seiner Ladung zu befreien. Wenn alle Metalle dem Silber und Kupfer analog sich verhielten, welche in der That als Jonen mehr Energie besitzen, als im Zustande metallischer Atome, würde eine derartige Annahme etwas mehr entschuldbar sein.

Jede Hypothese, welche solche Widersprüche aus der Welt schafft, ist ein Fortschritt zu nennen. Die Grundlage der neuen Hypothese des Verf. ist das Massenwirkungsgesetz. Von dem Standpunkte dieses Gesetzes aus sind chemische Gleichgewichte als dynamische Gleichgewichte anzusehen. Wenn z. B. sich ergiebt, dass unter gewissen Temperatur- und Druckverhältnissen HCl, NH_3 und NH_4Cl derartig im Gleichgewichte sind, dass der Partialdruck von NH_4Cl dreimal so gross ist, als der von HCl und NH_3 allein, so erklärt man dieses Gleichgewicht durch die Annahme, dass die Schnelligkeit, mit welcher NH_3 und HCl NH_4Cl bilden, dreimal so gross ist, als die Schnelligkeit, mit welcher NH_4Cl in NH_3 und HCl dissociiert. Da man annimmt, dass diese beiden entgegengesetzten Reaktionen fortlaufend statthaben, so variiert das Gasgemisch

unter den das Gleichgewicht charakterisierenden Bedingungen nie in seiner Zusammensetzung. Nun kann nachgewiesen werden, dass der Maximalbetrag der Arbeitsleistung, der von Vorgängen, wie $NH_3 + HCl = NH_4Cl$ abgeleitet werden kann, von den Partialdrucken abhängt, mit welchen die drei verschiedenen Gase am Gleichgewichtszustande teilnehmen. Wenn die Gase in einheitlicher Konzentration, nämlich ein Grammmolekül per Liter, vorliegen, wird diese Maximalarbeit sein:

$$W = RT \log_e \frac{P_1}{P_2 P_3},$$

wobei P_1, P_2 und P_3 die Partialdrucke von NH_4Cl, NH_3 und HCl bedeuten. Der Maximalbetrag der Arbeit hängt von der Art und Weise, auf welche er erhalten wird, nicht ab, vorausgesetzt, dass diese Art eine umkehrbare ist. Wenn man die obige Reaktion auf einem elektrochemischen Wege ausnützen könnte, müsste die entstehende E. M. K. dem Werte

$$RT \log_e \frac{P_1}{P_2 P_3}$$

proportional sein, resp. es würde dieser Wert bei einem elektrochemischen Äquivalent numerisch gleich der elektromotorischen Kraft sein, wenn er in Einheiten elektrischer Energie ausgedrückt wird.

Verf. nimmt ungeladene Jonen an und betrachtet der Einfachheit halber in den folgenden Erwägungen verdünnte Lösungen, in welchen die Salze vollkommen in Jonen dissociiert sind. Nach seiner Hypothese besteht dann eine Lösung von Salzsäure aus ungeladenen Chlorjonen, Chloratomen, ungeladenen Wasserstoffjonen und Wasserstoffmolekeln. Die Gegenwart unverbundener Atome anzunehmen ist man gezwungen, wie Verf. unter Zugrundelegung der Identität von Gasen und gelösten Substanzen an obiger Formel ableitet.

Bei Betrachtung einer Reaktion, an der Metalle teilnehmen, wie z. B. $2K + Cl_2 = KCl$, muss man sich gegenwärtig halten, dass jedes Metall seine eigene Dampfspannung hat, d. h. jedes Metall verdampft mit einer Kraft, die eine Funktion der Temperatur ist. Es ist deshalb berechtigt, eine Reaktion zwischen Kalium und Chlor ebenso zu betrachten, als ob dieselbe zwischen Kaliumdampf und Chlorgas statthätte. Die Reaktion in Lösung lässt sich so ausdrücken $2K_a + Cl_m = 2K_i + 2Cl_i$, wobei a, m, i Atom, Molekül, Jon bedeuten. Es ist experimentell festgestellt, dass die E. M. K., welche aus der Verbindung eines Metalles, z. B. Zink mit Chlor entsteht, ein Additionswert ist, d. h. die Energie des Zinkes ist unabhängig von dem Element oder Radikal, mit welchem es sich verbindet, woraus hervorgeht, dass in der Formel

$$E = RT \log_e K$$

ein Wert

$$E_{Zn} = RT \log \frac{v_a}{v}$$

enthalten ist, wobei E_{Zn} die E. M. K. des Zinkes und $\frac{v_a}{v_i}$ das Verhältnis der Geschwindigkeit, mit welchem die Zinkjonen in dem atomistischen Zustand übergehen, bedeutet. Ähnlich beim Chlor. Zwischen den Chlorjonen- und Molekeln einerseits und den Zinkjonen- und Molekeln andererseits muss Gleichgewicht herrschen, wie Verf. nachweist. Dasselbe lässt sich in folgender Weise berechnen. E_{Zn}, die Potentialdifferenz zwischen Zink und einer Lösung von Zinksalz bestimmter Konzentration ist messbar, ebenso kann der Wert E_{Cl} gefunden werden. Infolgedessen ist die gesamte E. M. K.

$$E = E_{Zn} + E_{Cl}$$

$$E_{Zn} = \frac{RT}{2} \log_e \frac{p_1 p}{p_2^{22, 35}}$$

und

$$E_{Cl} = \frac{RT}{2} \log_e \frac{p_3^2}{p_4}$$

wobei p der Sublimationsdruck von Zink in Wasser, p_1 der Partialdruck von Zinkjonen, p_2 von Zinkatomen, p_3 von Chlorjonen und p_4 von den Chlormolekülen ist.

Dann ist

$$E = RT \log_e \frac{p_1 p_3^2 p}{p_2 p_4^{22, 35}}$$

Wenn x der Anteil unverbundener Zinkatome in einer verdünnten Lösung ist, deren osmotischer Druck P ist, so ist

$$E = \frac{RT}{2} \log_e \frac{P_4 (1 - x)^3 p}{0{,}0819\, T (3 - x)\, x^{22, 35}}.$$

Wenn p bekannt ist, kann x aus dieser Gleichung berechnet werden.

Entgegen der modernen Hypothese ist Verf. der Ansicht, dass die Potentialdifferenz zwischen einem Metall und seiner Lösung (z. B. in einer Daniell'schen Zelle) direkt abhängig ist von dem Verhältnis des Partialdruckes des Metalldampfes und dem Sublimationsdrucke und er begründet diese Ansicht ausführlich unter Gegenüberstellung der Ansichten von Nernst und Ostwald.

Der Mechanismus eines elektrolytischen Vorganges spielt sich nach der neuen Theorie in folgender Weise ab. Die atomistisch resp. molekular dissociierten Gase einer Lösung sind in erster Linie an der Umwandlung elektrischer in chemische Energie beteiligt. Äquivalente Mengen an der Kathode und Anode erfordern gleiche Elektrizitätsmengen zur Umwandlung. Die Thätigkeit des Stromes ist derartig, dass z. B. an der Kathode der dissociierte Dampf zurückgehalten und an weiterer Verdampfung und Condensation gehindert wird; ein ähnlicher Prozess geht an der Anode vor sich. Ein schöner Versuch dieser Thätigkeit eines Stromes ist folgender: Giebt man einen Tropfen Quecksilber in eine verdünnte Lösung von Schwefelsäure und verbindet denselben mit dem negativen Pole einer Stromquelle, so tritt eine eigenartige Bewegung dieses Tropfens ein, sobald der positive Pol in Form eines Drahtes genähert wird. Diese Bewegung zeigt, dass die Oberflächenspannung des Tropfens gewachsen ist, die Oberfläche zeigt eine Tendenz sich zusammenzuziehen. Daraus ist zu schliessen, dass der Dampfdruck reduziert, d. h. die negative kondensierte Ladung hält die Atome zurück und leistet so Arbeit.

Auf dem eben beschriebenen Phänomen beruht das Capillarelektrometer, obschon Helmholtz und Lippmann eine andere Theorie desselben aufgestellt haben.

Bei weiterer Betrachtung des Mechanismus der Elektrolyse frägt es sich, wie das Gleichgewicht der Lösung zu Stande kommt. Augenscheinlich wird der Dampf an der Kathode das dynamische

Gleichgewicht nahe der Elektrode zerstören. Jonen werden in die Form von Atomen übergehen und das Resultat wird sein, dass entsprechend den Gesetzen des Gasdruckes, Diffusion eintreten wird, um den Druck der Gase in der Flüssigkeit auszugleichen. Da nun die verschiedenen Jonen mit verschiedener Geschwindigkeit folgen, entstehen Konzentrationsdifferenzen.

Es ist daraus zu ersehen, dass dieselben Erscheinungen, welche durch die moderne Theorie als Funktionen statischer Anziehung erklärt wurden, viel einfacher durch die Gesetze der Diffusion der Gase ihre Erklärung finden. Es ist vorauszusehen, dass die Diffusionsgeschwindigkeit in einem Medium, wie Wasser eine andere ist. als im Äther eines Vakuums.

Die Entstehung der E. M. K. erklärt Verf. aus den Partialdrucken des metallischen Dampfes und der molekularen nicht-metallischen Komponenten der Lösung anstatt, wie Nernst und Ostwald durch osmotischen Druck. Bezüglich der näheren Ausführungen über diesen Punkt verweisen wir auf die Originalabhandlung.

Verf. stellt weitere Beispiele für seine Hypothese in Aussicht, in denen er kompliziertere Verhältnisse, wie sie durch grosse Konzentration, Teilnahme des Mediums am elektrolytischen Gleichgewicht u. s. w. entstehen, beleuchten wird. B.

Trocken-Elemente. L. K. Böhm. (The Electrical World. 1895. 6. 171.)

In einem gewissen Sinne kann man eine Unterscheidung galvanischer Batterieen in geschlossene und offene vornehmen. Der erstere Typus soll eine gewisse Zeit hindurch einen konstanten Strom geben; typisch für diese Art ist die Daniell'sche Zelle.

Die offenen Batterieen hingegen sind schnell erschöpft; dieselben lassen an Stärke beträchtlich nach, wenn sie nur für wenige Minuten geschlossen werden und, um wieder auf ihre ursprüngliche Stärke zu kommen, müssen sie eine Zeit lang ruhen. Diese Batterieen dienen deshalb zu solchen Zwecken, wo ein Strom nur für wenige Minuten gebraucht wird; die typische Batterie dieser Art ist die Leclanché-Zelle. Die mit letzterer Art von Batterieen gemachten, zum Teil üblen Erfahrungen, zu denen in erster Linie das Überklettern auskrystallierter Salze gehört, lenkte die Aufmerksamkeit der Erfinder auf die Konstruktion von Batterieen offener Art ohne Lösungsflüssigkeit, also auf Trocken-Elemente.

Historische Trocken-Elemente.

In den ersten Stadien der Entwicklung der elektrischen Wissenschaft nahm man an, dass leitende Flüssigkeiten zur Herstellung galvanischer Elemente unumgänglich nötig wären. Dann wurden jene unreifen Trockenzellen konstruiert, welche zu beweisen schienen, dass Flüssigkeiten in galvanischen Zellen überhaupt nicht nötig seien. Dass ein gewisses Mass von Feuchtigkeit doch vorhanden sein müsse, bewies zuerst Ermann*), der ein Trockenelement in einen künstlich absolut trocken gemachten Raum brachte und beobachtete, dass kein Strom entstand.

*) Ermann, Gilb. Ann. XXV. 1.

Das erste Trockenelement selbst wurde von Behrens*) hergestellt; derselbe benutzte Zink- und Kupferplatten, welche durch Goldpapier, das mit gewöhnlichem Kochsalz getränkt war, getrennt gehalten wurden. De Luc**) verwendet Zinn, Silber und Schreibpapier. Zamboni***) nahm unechtes Silber, Papier und Braunstein. Es wurden damals oft Trockenelemente hergestellt, welche aus Papierscheiben bestanden, die auf einer Seite mit unechtem Gold (Kupfer und Zink) und auf der andern mit unechtem Silber (Zink und Zinn) bedeckt waren. Der geringe Durchmesser dieser Blätter ermöglichte es, dass Tausende solcher Scheiben in einer Röhre untergebracht werden konnten, so das seine ziemlich starke Batterie entstand. An den Enden der Röhre befanden sich Kontakte, die die Benutzung der Batterie gestatteten.

Schon diese roh hergestellten Trockenelemente zeigten die Vorteile derselben gegenüber den nassen Elementen. Das Fehlen der Flüssigkeit gewährt absolute Reinlichkeit; Glasgefässe, die leicht zerbrechen, sind nicht notwendig; das Reinigen des Zinks und das Erneuern der Lösungen fällt weg, dadurch wird das Trockenelement billiger und seine Benutzung angenehmer; während der Thätigkeit derselben sind unangenehme Unterbrechungen ausgeschlossen.

Moderne Trocken-Elemente.

In den modernen Trockenelementen dient gewöhnlich als eine Elektrode Zink und es ist gebräuchlich, demselben eine zylindrische Form zu geben und die anderen Teile der Zelle in diesem Zylinder unterzubringen, so dass das Glasgefäss wegfällt. In der weitverbreitetsten Form besteht das moderne Trockenelement aus dem Zinkbehälter A (Fig. 4), welcher als Elektrode dient und an

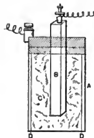


Fig. 4.

der Spitze mit einer Klemmschraube versehen ist; ferner aus der Kohlenplatte B, welche sich meist in der Mitte des Zinkbehälters befindet, ohne dessen Boden zu berühren, und welche ebenfalls mit einer Klemmschraube versehen ist. Zwischen dem Zinkbehälter und der Kohle befindet sich ein grosses Diaphragma D aus paraffiniertem oder Wachs-Papier. Innerhalb desselben ist der Erreger C angebracht. Bedeckt ist das Ganze oben von Wachs oder Pech.

Der Erreger kann aus allen Salzen bestehen,

*) Behrens, Gilb. Ann. XVIII. 1.
**) de Luc, Gilb. Ann. XLIX. 100.
***) Zamboni, Gilb. Ann. XLIX 41—51. 182.

welche auch in nassen Elementen zur Anwendung kommen; doch wird seine Zusammensetzung in den meisten Fällen geheim gehalten. Derselbe kommt meist in Form einer Paste zur Anwendung. Unter der Unzahl von Trockenelementen, die auf den Markt geworfen werden, seien einige beschrieben.

Hellesens Batterie. — Obschon im allgemeinen in Trockenelementen kaum eine Gasentwicklung stattfindet, so ist doch die Bildung geringer Gasmengen nicht ausgeschlossen; da hierdurch bei hermetisch geschlossenen Zellen Unzukömmlichkeiten entstehen können, sind in Hellesens Batterie kleine Öffnungen im Deckel vorgesehen, damit die Gase entweichen können. Das Element selbst besteht aus einem Aussenbehälter *A* (Fig. 5) und einem Innenbehälter *B* aus Zink; die Kohle *C* ist von ein emSack *H* umgeben, welcher eine Depolarisationsmasse enthält. Der Raum zwischen dem Sack und den inneren Wänden von *B* ist mit einer dicken schleimigen Masse ausgefüllt, welche den Elektrolyten *G* enthält, der die elektrische Erregung hervorbringt. Über dem Sack befindet sich eine Lage *E* aus Pariser Pflaster oder dergleichen und hierüber eine Lage Pech. Der Platz zwischen dem

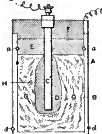
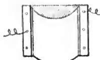


Fig. 5.


Fig. 6.

inneren und äusseren Behälter ist mit Sägespähnen oder Schlackenwolle ausgefüllt. Der Innenbehälter *B* hat an der Stelle, wo das Pariser Pflaster sich befindet, zwei kleine Luftlöcher *a*, der Aussenbehälter *A* hat ebenfalls Luftlöcher *d* nahe dem Boden. Alle Gase, welche in dem Elektrolyten *G* entstehen, durchstreichen diesen, sowie das Pariser Pflaster und entweichen durch das Loch *a*; hierauf passieren sie die Sägespähne oder die Schlackenwolle und gelangen durch *d* in die Luft. Die Kohle ist mit einer Klemmschraube versehen, ebenso der Innenbehälter, der auch einen angelöteten Draht enthalten kann.

Bryans Batterie. — Bryan erfand ein Element zum speziellen Gebrauch in Verbindung mit elektrischen Gürteln. Dasselbe besteht aus einem halbzylindrischen Zinkbehälter *A* (Fig. 6) der an der Innenfläche glatt ist, so dass er am Gürtel befestigt werden kann. Dieser Halbzylinder enthält die Kohle und den Erreger, und ist von der Kohle durch einen Streifen paraffinierten Papieres isoliert. Der Erreger besteht aus 6 Teilen (Massteile) Eisenvitriol, 1 Teil Quecksilbersulfat, 5 Teilen Gyps. Hierzu wird so lange Wasser zugefügt, bis die Masse plastisch wird: dieselbe trocknet aus und erhärtet, sie wird daher in plastischem Zustande eingefüllt; das Loch, durch welches dieses Einfüllen geschieht, wird mit Wachs verschlossen.

Kollers Batterie. — Bei diesem Trockenelemente besteht der Erreger aus Platten aus erregender Masse in gelatinöser Beschaffenheit. Die Diaphragmen in der Zelle sind aus durchlöcherten Stücken wasserdichter Isoliermasse, z. B. Guttapercha-Papier, Paraffinpapier etc. hergestellt. Um diese Platten anzufertigen wird Agar-Agar in einer 16–30fachen Gewichtsmenge Wasser gekocht, bis er keine Struktur mehr zeigt. Es können sechs Teile Zucker-Syrup zugefügt werden, um das Austrocknen und Schrumpfen zu verhindern; die Masse wird zur gewünschten Dicke eingekocht und ehe sie zu fest wird, werden Metallsalze in trockner Form oder in konzentrierter Lösung zugefügt; diese Salze bringen die elektrische Erregung hervor. Es können alle Salze, die sonst in galvanischen Batterien zur Anwendung gelangen, benützt werden, mit Ausnahme solcher, welche das Koagulieren des Agar-Agar verhindern, wie z. B. Kupfervitriol. Die Menge der in der Agar-Masse verteilten Salze ist dieselbe, welche bei einer Lösung in einer nassen Batterie derselben Grösse zur Anwendung zu kommen hätte. Die Paste wird in Blöcke und dann in Platten zerschnitten und zwischen die Elektroden eingelassen.

Die Leistungsfähigkeit der Trocken-Elemente. Die Zeit, während welcher eine Trockenbatterie brauchbar sein wird, hängt von der Arbeit ab, welche sie zu leisten hat. Versuche haben ergeben, dass eine Trockenbatterie eine elektrische Klingel länger als zweihundert Stunden ohne Unterbrechung in Thätigkeit setzte. Die elektromotorische Kraft der Trockenelemente schwankt von 1,30 bis 1,50 Volt. Prof. Erich Gerard vom Elektrotechnischen Institute zu Lüttich fand 1,44 Volts elektrometrische Kraft und 0,32 Ohm inneren Widerstand. Die Stromstärke schwankt je nach der Grösse; einige Elemente ergeben sechs bis acht Ampères. B.

Akkumulatorenbatterien. J. Appleton. (The Electrical World. 1895. I. 14.)

Verf. geht zunächst auf die Theorie der Akkumulatoren ein und giebt hierbei im Grossen und Ganzen die Ansichten von Darrieus*) bezüglich der Wasserzersetzung durch den elektrischen Strom, sowie über die Voltasche Zelle wieder.

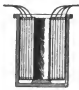
Interessant sind die ferneren Ausführungen über die Geschichte der Akkumulatoren.

Der erste Akkumulator wurde von Gustav Planté hergestellt und bestand aus einer Reihe von Bleiplatten in verdünnter Schwefelsäure; hierbei waren die Platten abwechselnd mit einander verbunden, so dass zwei Serien, eine positive und eine negative entstanden. Um die Berührung der Platten unter sich zu verhindern, wurde zwischen denselben eine Isolierschicht angebracht. Planté fand ferner, dass zur Aufspeicherung grösserer Energiemengen die Oberfläche der Platten porös sein muss und um dies zu erreichen, änderte er bei jeder Ladung die Richtung des Stromes, indem

*) Siehe diese Zeitschrift I. 242.

er die positive Platte zur negativen machte und umgekehrt. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens wurden die Platten porös und es wurde eine bessere Wirkung erzielt. Diese Behandlung wurde dann „Formieren“ genannt. Fig. 7 zeigt die Gebrauchsform des ursprünglichen Typus der Planté Batterie, welche von der Elwell-Parker Company in England fabriziert wurde. Dieselbe bestand aus Bleizylindern, welche mit kleinen Löchern versehen und in ihren Dimensionen so abgemessen waren, dass sie ineinander passten. An ihrem oberen und unteren Ende wurden sie durch isolierende Zwischenstücke auseinander gehalten. Diese Zylinder waren abwechselnd durch angeschmolzene Bleistreifen verbunden und bildeten so positive und negative Platten. Dies Ganze befand sich in einem, mit verdünnter Schwefesäure angefüllten irdenen Topf (Fig. 8). Vor dem Durchgange des elektrischen Stromes wurden die Platten 24 bis 30 Stunden lang in ein Bad aus Salpetersäure und Schwefelsäure eingestellt. Hierdurch wird die Oberfläche derselben beim Passieren des Stromes leichter angreilbar. Ehe die Platten ihre volle Leistungsfähigkeit erreichen, müssen sie wenigstens 30 mal mit wechselndem Strome geladen werden.

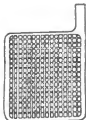

Fig. 7.

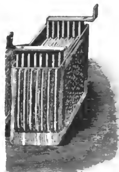

Fig. 8.

Der Franzose Faure fand 1881, dass durch mechanisches Aufbringen einer Schicht von Bleioxyd auf einer Bleiplatte oder einem anderen Leiter dieselben oder besseren Resultate erzielt wurden und zwar ohne langes Formieren, und obschon **Planté** als Erfinder des praktisch verwertbaren Akkumulators gelten muss, sind **Faure** und Andere diejenigen, welche denselben so abänderten und verbesserten, dass er ein Handelsartikel wurde.

Die alte **Faure**-Batterie bestand aus Bleiplatten, welche mit einer Schicht von Bleioxyd entweder in trockener, oder in Form einer Paste bedeckt wurden; dieselben waren mit der Bleiplatte durch einen Überzug von Filz oder einem anderen passenden Material verbunden. Die Schwierigkeit bei diesen Batterien bestand darin, das aktive Material in ständiger Verbindung mit den Bleiplatten zu halten. Die nächste Verbesserung war die Durchbohrung oder zellenförmige Anordnung der Bleiplatten, wobei die Öffnungen mit einer Paste von Bleioxyd ausgefüllt wurden. Neben **Faure** waren noch andere, wie **Brush**, **Swan**, **Sellon-Volckmar**, **Julien** etc. in dieser Richtung thätig. Die praktischste Batterie von diesem Typus hat folgende Konstruktion:

Ein Bleirost (Fig. 9) wird in eine Eisen- oder Stahlmulde gesetzt und nach der Reinigung mit der Paste gefüllt; die positiven Platten werden mit einer Paste aus Mennige, welche mit sehr verdünnter Schwefelsäure angerührt ist, ausgefüllt. Die Paste wird in die Öffnung des Rostes mit einer Kelle gepresst; überschüssiges Material wird bis zur Ebene der Oberfläche abgekratzt. Die Paste für die negative Platte ist mit Bleiglätte oder mit einem niederen Oxyde des Bleis anstatt mit Mennige hergestellt. Wenn die Platten nach der „Pastung“ trocken geworden sind, werden sie in einen mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Behälter gestellt, wo sie mittelst eines elektrischen Stromes teilweise formiert werden; dieser Prozess wird „härten“ genannt.


Fig. 9.


Fig. 10.

Nach dem Härten werden die Platten aus dem Behälter entnommen und in Gruppen oder Sektionen in folgender Weise angeordnet: Die positiven Platten werden zusammen durch einen Bleistrang, der angeschmolzen wird, verbunden und zwar bleibt zwischen den einzelnen Platten ein Zwischenraum; die negativen Platten werden ebenso behandelt, dann werden positive und negative Platten zwischen einander eingeschoben, so dass sie eine vollständige Zelle bilden. Um gegenseitige Berührung zu verhindern, werden in die Zwischenräume Isolationskörper eingebracht. Fig. 10 zeigt die vollständig montierte Zelle. Es ist immer eine negative Zelle mehr vorhanden, als positive, so dass jedes Ende einer Gruppe durch eine negative Zelle gebildet wird. Dies hat seinen Grund darin, dass die Wirkung der positiven Platten heftiger ist und es daher nötig ist, die-

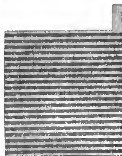

Fig. 11.


Fig. 12.

selbe so viel als möglich auszugleichen. Es ist zu bemerken, dass die verbindenden Streifen angeschmolzen, nicht angelötet sind. Dies geschieht deshalb, weil das Zinn an der Lötstelle durch den chemischen Vorgang angegriffen wird. Das Zusammenschmelzen geschieht mittelst einer Wasserstoffflamme, um eine Oxydation der zu verschmelzenden Flächen zu verhindern.

Die Modifikationen und Formen des gepasteten Typus der Batterien sind sehr mannichfaltig. Besonders hervorzuheben sind die Crampton-Howell- und die Epstein-Batterien.

Die Crampton-Howell-Batterie wird in folgender Weise hergestellt:

Ein Bleiblock wird nach einer sehr praktischen Methode gegossen, wobei er sehr porös wird; derselbe wird dann in Platten vom richtigen Format und in der entsprechenden Stärke zersägt und an



Fig. 13.

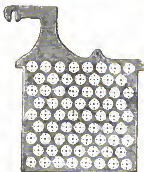


Fig. 14.

die Ecken ein Bleigriff angeschmolzen. Die Platten werden dann in der üblichen Weise angeordnet. Die Porosität dieser Platten ermöglicht es, dass die Formierung in viel kürzerer Zeit erfolgt, und dass die Kapazität eine grössere ist.

Die Epstein-Platten werden nach dem in Fig. 11 und 12 dargestellten Ansichten gegossen; es hat dies den Zweck, für den chemischen Vorgang so viel Oberfläche als möglich darzubieten. Vor dem Formieren mittelst des elektrischen Stromes werden sie in eine kochende Lösung von Salpetersäure und Wasser getaucht.

Bei der, hauptsächlich in Deutschland viel gebrauchten Tudor-Batterie, welche eine Modifikation sowohl des Planté- als des Faure-Typus darstellt, werden die Bleiplatten mit feinen Falten oder Rippen an der Oberfläche gegossen; diese werden reichlich mit einer Paste von Bleioxyd bedeckt. Sollte diese eventuell abfallen, so wird die Kapazität von dem auf den Platten selbst befindlichen aktiven Material geliefert. Der Zweck der Paste ist der, dasssofort, wenn die Zellen in Gebrauch genommen werden, Leistungsfähigkeit vorhanden ist.

Die jüngste Form dieser Batterie besteht aus einigen kleinen in der eben beschriebenen Form hergestellten Platten, welche in einem Bleirahmen, der Öffnungen für sechs oder mehr solcher Platten enthält, angeordnet sind. Diese grossen Compaund-Platten,

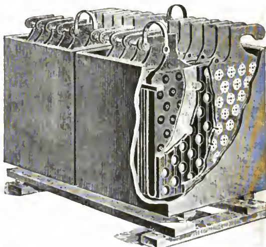


Fig. 15.

wie man sie nennen kann (Fig. 13) werden, wie schon oben beschrieben, angeordnet und montiert.

Der jüngste Typus von Akkumulatoren ist der Chlorid-Akkumulator. Da wir über diesen Akkumulator schon mehrfach eingehend berichtet haben*), so erübrigt sich näheres Eingehen auf die Ausführungen des Verf. über diesen Gegenstand. Wir bringen heute in Ergänzung unserer früheren Mitteilungen noch die Ansicht einer Platte (Fig. 14), sowie diejenige einer fertig montierten Zelle (Fig. 15) und behalten uns vor, sobald weitere Ergebnisse über diesen Akkumulator vorliegen, wieder darauf zurückzukommen. β.—

Aluminium-Gewinnung in den Vereinigten Staaten von Nordamerika. G. Kroupa. (Berg- und Huttenm. Jahrbuch XLII. 4. 447.)

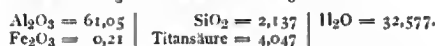
Zur Reduktion des Aluminiums im Courlesschen Ofen wird ein Strom von 8 Volts und 3000 Ampères verwendet. Das reduzierte Aluminium bildet dann mit den anderen ebenfalls reduzierten Metallen Legierungen.

*) Siehe diese Zeitschrift 1. 93; 198; 204.

In diesem Ofen können auch die Oxyde des Calciums, Magnesiums, Siliciums, Bariums und der Alkalien reduziert werden. Die beim Hall-Prozess benützten Tiegel (Arbeitskasten) erzeugen in 24 Stunden ca. 100 Pfund Aluminium, und bestehen aus einem Blechbehälter, der mit elektrizitätsleitender Kohle ausgefüttert ist (3" dick). Der Längsrichtung des Behälters nach befindet sich oberhalb desselben eine Kupferplatte, von welcher mittelst Kupferstangen die Kohlencylinder als positive Elektroden in das Bad im Tiegel eintauchen. Diese Platte steht mit dem positiven Pol der Dynamomaschine in Verbindung. An der Aussenseite des Kastens ist eine zweite Kupferplatte angebracht, welche mit dem negativen Pole der Dynamomaschine in Verbindung steht.

Das im Tiegel vor dem Zusatz der Thonerde vorhandene Flussmittel besteht aus einem Doppelfluorid von Aluminium und Calcium und aus Fluorkalium oder Fluornatrium mit 3—4% Chlorcalcium.

Zur Darstellung der verwendeten Thonerde dient der Bauxit der „Georgia Bauxite and Mining Co."; Dieser Bauxit soll folgende Zusammensetzung haben:



Al_2O_3 = 61,05	SiO_2 = 2,137	H_2O = 32,577.
Fe_2O_3 = 0,21	Titansäure = 4,047	

Der Kohlenverbrauch an der positiven Elektrode beträgt 1 Pfund pro 1 Pfund erzeugtes Aluminium. Die Aluminiumausbeute pro Pferdekraftstunde soll beim Hall-Prozesse 22 g nicht leicht übersteigen.

Über den Verlauf des Prozesses existieren bis nun verschiedene Ansichten, doch nimmt man im Allgemeinen an, dass durch den elektrischen Strom das Aluminium auf der Kathode nur aus dem Fluoraluminium ausgefüllt wird, wobei das freigewordene Fluor an der Anode wieder aus der in der Schmelze verteilten Thonerde das Aluminium aufnimmt und der Sauerstoff der Thonerde mit der Kohle der Anode Kohlensaure bildet.

— S. —

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Stromwender zum Laden von elektrischen Sammlern mit Wechselstrom. Carl Liebenow in Haspe i/W. D. R. P. 78084. Zusatz zu Patent 73053.

Bei Patent 73053 sind Nebenbürsten nötig, die mit den Hauptbürsten fest verbunden sein müssen, wodurch die Konstruktion schwerfällig wird. Ausserdem hat die Lage der Nebenstrahlen ausserhalb des Bereiches der Hauptstrahlstücke, wie sie in Patent 73053 angegeben sind, den Nachteil, dass der Stromwender ausserordentlich lang wird.

Zur Vermeidung dieser Übelstände werden bei der vorliegenden Erfindung die schmalen isolierten Hilfsschienen parallel zu den Kanten der Hauptschienen zwischen letzteren angeordnet. Es ist hier für das richtige Arbeiten der Vorrichtung nötig, dass die eigentlichen Stromwenderbürsten für die Hauptstrahlstücke etwas enger oder weiter gestellt werden, als es theoretisch richtig wäre. Es unterbricht dann stets die eine Bürste den Stromkreis, während die andere ihn schliesst. Dies kann als ein Nachteil insofern nicht angesehen werden, als es praktisch doch fast unmöglich ist, die richtige Stellung, in welcher die Bürsten beide vollständig gleichzeitig schliessen und unterbrechen, herzustellen.

Die Einstellung der Bürsten erfolgt selbstthätig und zwar dadurch, dass die im Hauptpatente erwähnten Relais je nach der Ablenkung ihrer polarisierten Anker durch Schliessung von Hülfsstromkreisen eine Vorrichtung in Thätigkeit setzen, welche die Bürsten in dem einen oder anderen Sinne mit einem auf ihre Verstellung wirkenden umlaufenden Motor verkuppelt.

Diaphragmenkasten für elektrolytische Zwecke. Firma Carl Pieper in Berlin. D. R. P. 78732.

Um den üblichen Diaphragmenwänden *d* aus Pergament, Asbestpappe u. s. w. in dünner Schicht eine genügende Festigkeit zu verleihen, werden dieselben unter Bildung eines Kastens zwischen zwei Gittern aus parallelen widerstandsfähigen Stäben gg^1 in der Weise festgehalten, dass die Stäbe des inneren Gitters oben und



Fig. 16.

unten in entsprechende Zahnschnitte von senkrecht zu den Stäben liegenden Rahmen, welche durch ihre Form den Grundriss des Kastens bestimmen, eingreifen und das äussere Gitter an die Rahmen und das dazwischenliegende Diaphragma durch Gummiringe, Drähte oder Bänder angepresst wird. Um die Haltbarkeit des Systems zu erhöhen, können noch Zwischenrahmen angeordnet werden. Zum Zwecke horizontaler Aufstellung oder Stabilisierung des Kastens können eine oder mehrere Seitenflächen desselben offen bleiben bezw. massiv ausgeführt werden.

Giessform für Akkumulatorengitter. Carl Hampel in Leopoldshall bei Stassfurt. D. R. P. 78923. Zusatz zum Patente 78485*).

Bei dieser Ausführungsform des Patentes 78485 sind die Stempel, welche die Prismen tragen, ersetzt durch

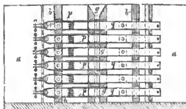


Fig. 17.

je vier paarweise einander gegenüberliegende und mit den Prismen *g* ausgestattete Federn *p* bezw. *q*, welche in den im Gehäuse *a* verschiebbaren Platten *b* so angebracht sind, dass die zur Bildung einer Gitteröffnung dienenden vier Prismen einander paarweise genähert und ebenfalls paarweise nach einander aus den Gitteröffnungen herausgezogen werden können.

Neuerung an galvanischen Elementen. William Walker jun. in Birmingham, Frank Richard Wilkins in Handsworth und Jabez Lones in Smethwick, England. D. R. P. 78841.

Die Depolarisation soll bei diesen Elementen durch die atmosphärische Luft hervorgebracht werden. Zu diesem Zwecke wird derselben möglichst ungehinderter Zutritt zur negativen Elektrode gestattet. Um dies zu erreichen, ist ein die letztere (körnige Kohle) enthaltendes Gefäss *b* mit zahlreichen Durchbohrungen versehen. Die positive Elektrode *z* steht in der positiven Zelle *a*; diese kann durch ein Rohr *e* entleert werden. Der Elektrolyt, welcher durch die Zelle tritt und die Kohle tränkt, sammelt sich im unteren Teil des Gefässes *a* und kann durch Rohr *d* abgelassen werden.

Nach einer anderen Ausführungsform wird das Gefäss *b* durch ein Drahtnetz ersetzt, an welches dann die

*) Siehe diese Zeitschrift I. 254.

Polklemme unmittelbar angeschlossen werden kann, während bei der ersten Form zur Ableitung einer oder

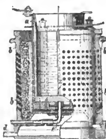


Fig. 18.

mehrere Kohlenstäbe in die körnige Kohlenmasse gestellt werden.

Anode für elektrolytische Zwecke. W. Günther in Birkengang bei Stolberg i. Rheinland. D. R. P. 78 564.

Diese Anode soll besonders bei der Verarbeitung von Erzen u. s. w. zum Gebrauche gelangen. Dieselbe besteht aus den Kohlenstäben *c*, welche den Strom zuführen, und den durchlochten Röhren *d*, welche die Lauge zurückleiten. Beide Teile werden von zwei Reihen jalousieartig gelagerter, nicht leitender Platten *a* umgeben.

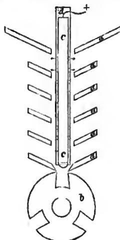


Fig. 19.

Auf den beiden oberen, breiteren Platten *a* werden die Erze aufgegeben; dieselben sinken zwischen denselben und den weiteren Platten nieder und werden hierbei durch die Kohlenelektroden *c* dem elektrischen Strom und durch die Rohre *d* dem Elektrolyt zugeführt.

Der Austrag der unten anlangenden ausgelaugten Rückstände erfolgt durch entsprechende Drehung der mit Längsnuten versehenen Walze *b*.

Elektrische Leitungen mit eingeklöppelten Isolierkörpern. Perci & Schacherer in Budapest. D. R. P. 78 837.

Bei diesen elektrischen Leitungen werden die zur Befestigung dienenden Isolierkörper bei der Umklöppelung der Drähte mit diesen verbunden.

Die Isolierkörper sind hierbei bei einfachen Leitungen seitlich, bei doppelten und mehrfachen jedoch zwischen den einzelnen Drähten angeordnet.

Anwendung von Säuren beim Bleichen mit Ozon. Siemens u. Halske in Berlin, Otto Keferstein sen. und Otto Keferstein jun. in Greiffenberg, Schlesien. D. R. P. 78 839.

Das Fasermaterial, welches gebleicht werden soll, wird beim Ozonisieren angesäuert, was am besten mit Salzsäure geschieht, von welcher etwa 75 kg von 25 pCt. HCl auf 10 Ctr. Ware erforderlich sind und vor der weiteren Behandlung mit Chlorkalk wieder gut ausgewaschen. Das Verfahren beruht auf Beobachtungen, welche bei einer grösseren Bleichanlage gemacht wurden, in welcher die Rasenbleiche durch eine Bleichung mit künstlich erzeugtem Ozon ersetzt war.

Füllmasse für Braunsteinelemente. Chemnitzer Haustelegraphen-, Telephon- und Blitzableiter-Bauanstalt A. A. Thranitz in Chemnitz. D. R. P. 78973.

Die Füllmasse für Braunsteinelemente besteht aus: 200 Gewichtsteilen Stärkemehl, 300 Gewichtsteilen Salmiak, 5 Gewichtsteilen Ätzkali, 12 Gewichtsteilen metallfreier Schwefelsäure, 6 Gewichtsteilen Quecksilberoxydul.

Durch das Ätzkali und die Schwefelsäure soll bewirkt werden, dass die aus dem verbrauchten Zink sich bildenden Salze sich nicht als harte Masse auf dem Zink ansetzen, sondern dass dieselben eine schwammige Masse bilden, durch welche der Widerstand des Elementes nicht vergrössert wird. Die Zinkfläche bleibt stets rein. Die Schwefelsäure ist nicht in solcher Stärke verwendet, dass sie das Ätzkali vollständig neutralisiert und auch noch das Quecksilberoxydul im Quecksilbersulfat umwandeln kann.

Verfahren zur Entsilberung von Werkblei und zur Gewinnung von Raffinatblei und Chlor. Foreign Chemical & Electrolytic Syndicate Limited in London. D. R. P. 78 896.

Zunächst wird das Werkblei in Bleioxyd umgewandelt; letzteres wird sodann durch Behandeln mit Salzsäure in Bleichlorid übergeführt. Durch Auslaugen mit Kochsalzlösung wird aus diesem das Chlorsilber entfernt. Das zurückbleibende Bleichlorid wird sodann durch Elektrolyse auf feurig-flüssigem Wege in metallisches Blei von grosser Reinheit und in Chlor zerlegt.

Elektrodengitter für Faure'sche Sammler. Leopold Lambotte in Brüssel. D. R. P. 79053.

Ausführungsform des unter No. 19026 geschützten Faure'schen elektrischen Sammlers, bei welcher die wirksame Masse zwischen Gittern gehalten wird, deren Öffnungen durch poröse Scheidewände geschlossen und deren Stäbe in unmittelbarer Berührung sowohl mit der wirksamen Masse als mit dem Elektrolyten sind, zur Verringerung des inneren Widerstandes der Batterie. Die Elektrodenplatten können auch mit Spitzen besetzt sein, welche durch die poröse Hülle der wirksamen Masse hindurch in diese eindringen.

Elektrolyse unter Verwendung von Akkumulatorplatten als Anoden. Alfred Coehn in Berlin. D. R. P. 79 237.

Bei der Elektrolyse von Salzen, deren Säureradikal Sauerstoff abgieht, werden als Anoden formierte Akkumulatorplatten benutzt, wodurch es möglich wird, die an der Anode frei werdende, sonst unbenutzt verloren gehende Energie zur Ladung der Akkumulatorplatten, die dann in bekannter Weise für beliebige Zwecke weiter verwendet werden können, zu verwerten.

Galvanoplattirverfahren. Sherard Osborn Cowper-Coles in London und Baldwin Wake Walker in Southsea (Grfsch. Hants, England). D. R. P. 79 447.

Das Verfahren hat die Erzeugung metallischer

Niederschläge oder Überzüge mit Hülfe der Elektrisität zum Gegenstande und ist dadurch gekennzeichnet, dass fein zerteiltes Metall besw. ein Gemisch fein zerteilter Metalle oder eine ebenfalls fein serteilte Legierung in einem geeigneten Elektrolyten verteilt und schwebend erhalten wird; durch das Einleiten des Stromes wird sugleich mit dem aus dem Elektrolyten sich ausscheidenden Metall ein Teil des suspendierteo Metallstaubes niedergeschlagen.

Der Elektrolyt selbst besitzt alkalische Reaktion. Während die Zersetzung desselben vor sich geht, wird der zugesetzte Metallstaub, z. B. Zink, in demselben sorgfältig verteilt und am Absitzen verhindert, also in der Schwebe gehalten, was z. B. durch einen hin- und herschwingenden Rahmen, eine Cirkulationspumpe, ein Rührwerk, ferner durch entsprechende Regelung der Dichten des Elektrolyten und des Metallstaubes oder eingeblasener Frischdampfstrahlen geschehen kann; oder aber es kaon der Metallstaub aus einem siebartigen Behälter allmählich in den Elektrolyten eingestreut werden.

Was deo Strom anbetrifft, so muss derselbe erheblich stärker sein, als bei der üblichen Niederschlagsarbeit; so wenden die Erfinder z. B. einen Strom von ca. 50 Ampère pro 0,1 qm an.

Um den Niederschlag glänsend su machen, wird wiederholt in Abständen von 8 Minuten 1 Minute lang eine erhebliche Steigerung der Stromdichte vorgenommen.

Das Verfahren eignet sich im allgemeinen dazu, Metalle oder Metallverbindungen auf Metall oder leitend gemachte Flächen niederzuschlageo; im besonderen soll dasselbe sum Versinken von Eisen Verwendung finden. Wenn Metallverbindungen niedergeschlagen werden, findet dies im allgemeinen auf Eisen statt.*)

Lot zum Löteo von Alumiaium. Otto Nicolai in Wiesbaden. D.R.P. 79027. Zusatz zum Patente 77171.**)

Zum Löten von Aluminium wird Chlorcadmium und Jodcadmium angewendet.

Die genannten Salze werden nach dem Zerreiben zu feinem Pulver mit einem in Weingeist getauchten Pinsel auf die Lötstelle aufgetragen, worauf mit der Stichflamme gelötet wird.

Verfahren zur Darstellung von Hydrazoverbindungeo durch elektrolytische Reduktion von Nitrokohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe. E. Strauh in Berlin. D. R. P. 79731.

Aromatische Nitrokohlenwasserstoffe werden in einer leitenden Flüssigkeit bei Gegenwart voo Aetzkali oder eines anderen geeigneten Kalisalzes der elektrolytischen Reduktion unterworfen. Die Menge der hierbei anzuwendenden Flüssigkeit darf nicht geringer sein, als notwendig ist, um die den Nitrokohlenwasserstoffen entsprechenden Azo- und Azoxyverbindungen in Lösung zu halten.

Ein Diaphragma, z. B. eine poröse Thonzelle, dieot dazu, um ein elektrolytisches Bad in Anodenraum und Kathodenraum zu teilen. In den letzteren kommt die Lösuog des zu reduzierenden Nitrokörpers. Als Füllung des Anodenraumes dient 10—20prozentige Kalilauge oder die entsprechende Kaliumkarbonatlösung besw. die Lösung irgend eines anderen geeigneten Kalisalzes. Die Anwedung von kohlensaurem Kali als Anodenlösung hat hierbei noch die Wirkung, dass die Abnutzung der Diaphragmen verlangsamt wird. Als Kathoden dienen Kohlen- oder Metallelektroden, als Anoden Metallelektroden. Die Stromstärke, welche zur Anwendung gelangt, beträgt nicht über 17 bis 18 Ampères pro qdm; die Spannung beträgt 4 bis 5 Volt bei 60° bis 80°. Der Kathodenraum kann verschlossen und mit einem Rückflusskühler versehen werden; dies hat den Zweck, bei Anwendung flüchtiger Lösungsmittel diese am Entweichen zu verhindern. Es kann ausserdem noch ein zweiter Kühler angebracht werden, um die ev. Abdestillation des Lösungsmittels nach beendeter Reduktion aus dem Kathodenraum selbst vorzunehmen. Zu neuen Reduktionen können immer dieselbe Kalilauge und dasselbe Lösungsmittel wieder benutzt werden.

PATENT-ÜBERSICHT.

Deutsche Patente.

Anmeldungen.

(Deutscher Reichsanzeiger vom 18. Februar bis 14. März 1895.)

Kl. 21. S. 7416. Verfahren zur Herstellung von Platten oder Elektroden für Sekundärbatterien oder elektrische Sammler. Arthur James Smith, Kingston-on-Thames und Henry John Wright, Chelsea, London, England. — Vom 13. Juli 1893.

Kl. 21. W. 10261. Einführungsisolator. von Winkler & Reich, Wien. — Vom 15. August 1894.

Kl. 21. H. 14187. Verfahren zur Herstelluog der wirksamen Masse für elektrische Sammler. W. A. Boese in Berlin. — Vom 18. Dezember 1893.

Kl. 21. H. 15139. Verfahren zur Herstellung kupferhaltiger Schwefelsilberelektroden für galvanische Elemente. Albrecht Heil in Fränkisch-Krumbach. — Vom 1. September 1894.

Kl. 21. B. 16620. Ausführungsform des durch Patent 78865 geschützten Verfahrens zur Herstellung von Elektrodenplatten für elektrische Sammler; Zusatz zum Patent 78865. Wilhelm Alexander Boese in Berlin. Vom 8. September 1894.

Kl. 21. B. 16457. Galvanisches Element mit Luftdepolarisation. Harry Theodore Barnett in London. — Vom 31. Juli 1894.

Kl. 40. U. 1013. Elektrischer Ofen; Zusatz zum Patent 77125. Rudolf Urbanitsky und August Fellner in Linz a. D. — Vom 28. Januar 1895.

Kl. 40. V. 2203. Kessel zur Herstellung eines Alkali- oder Erdalkali-Metalles mit Blei oder Zinn auf dem Wege der feuerflüssigen Elektrolyse. Claude Theodore James Vautin in London. — Vom 2. Juni 1894.

Kl. 40. L. 9284. Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Zink und Blei auf elektrolytischem Wege. Dr. Richard Ottokar Lorenz in Göttingen. — Vom 24. Dezember 1894.

Kl. 40. G. 9300. Verfahren zur Reduktion von Aluminiumverbindungen durch Elektrolyse auf schmelzflüssigem Wege. Frank A. Gooch, Newhaven, und Leonhard Waldo, Bridgeport, Connect., V. St. A. — Vom 23. Oktober 1894.

Kl. 40. M. 11053. Verfahren zur elektrolytischen Nickelgewinnung aus eisenhaltigem Rohgut. Dr. Ludwig Münzing in Hannover. — Vom 14. August 1894.

Kl. 48. B. 16846. Verfahren zur Herstellung von Metallspiegeln auf elektrischem Wege. H. Boas in Berlin. — Vom 5. November 1894.

Kl. 75. T. 4030. Elektrolytischer Apparat. Hermann Thofern in Paris. — Vom 3. Februar 1894.

Kl. 75. H. 14159. Elektrolyse von Salzen unter Anwendung von Filterelektroden. Paul Leon Hulin, Modane, Savoyen. — Vom 11. Dezember 1893.

*) Eine genaue Beschreibung des Verfahrens, wie es in England ausgeübt wird, nebst Abbildung der hierzu gebrauchten Maschinen, Apparate u. s. w. werden wir bereits in einer der nächsten Nummern bringen. D. R.

**) Siehe diese Zeitschrift I. 182.

Erteilungen.

Kl. 21. No. 80527. Verfahren zur Herstellung von Blei-Elektroden mit gewebtem, gewirktem oder in ähnlicher Weise hergestelltem Träger aus nicht leitendem Stoff. R. J. Gülcher in Charlottenburg. — Vom 31. Januar 1894 ab.

Kl. 75. No. 80454. Elektrolytisches Diaphragma. A. Riekmann in London. — Vom 17. Juli 1894 ab.

Kl. 75. No. 80617. Apparat zur Elektrolyse von Lösungen mittels doppelpoliger Elektroden. Dr. O. Knöfler und F. Gebauer in Charlottenburg. — Vom 21. Mai 1892 ab.

Kl. 75. No. 80735. Elektrolytische Erzeugung von Chlor. Dr. C. Hoepfner in Giessen. — Vom 28. November 1891 ab.

Versagungen.

Kl. 21. St. 3116. Federnde Polklemme für Elementkohlen. — Vom 4. April 1892.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21. No. 36040. Blitzableiter-Isolator für eine oder zwei Leitungen mit senkrecht stehenden Platten und übergeschraubter Schutzglocke. Georg Müller in Berlin. — Vom 18. Dezember 1894. M. 2462.

Kl. 21. No. 36267. Akkumulatorenplatte, deren zur Aufnahme der Füllmasse bestimmte Löcher mit Gewinde und vorstehenden Rändern versehen sind. W. A. Prenzler und Eugen Roth in Osnabrück. — Vom 7. Januar 1895. P. 1355.

Kl. 21. No. 36399. Trockenelement aus mit einer Lösung von Chlorammonium, Zinkvitriol und Kochsalz getränkter Baumwolle, mit einem in den Deckel eingefügten Rohr. — Arpád von Czingelly in Budapest. — Vom 30. Januar 1895. C. 777.

Kl. 21. No. 36587. Akkumulatorzelle mit Ausflussöffnung über oder in dem Boden. Muskauer Hohlglas-Hüttenwerk Raetsch & Co. in Muskau O. L. — Vom 4. Februar 1895. M. 2592.

Kl. 40. No. 35780. Apparat zum Schmelzen und zur gleichzeitigen Zerlegung von Metall-Oxyden, -Sulfiden und dergl. durch den elektrischen Strom mit durch den Boden eingeführter kühlbarer Metallkathode. E. Leybolds Nachfolger in Köln. — Vom 19. Januar 1895. L. 1975.

Ausländische Patente.

Amerika.

No. 532128. Akkumulator. Theodore A. Willard, Norwalk, Ohio. — Angemeldet am 5. Januar 1894.

No. 532701. Einrichtung zur Herstellung von Elektrodenplatten. Charles J. Reed, Philadelphia, Pa. The Reed Electric-Company, same place. — Angemeldet am 12. September 1894.

No. 532826. Galvanische Batterie. Charles B. Schoenmehl, Waterbury, Conn. & Clark M. Platt, same place. — Angemeldet am 14. Novbr. 1893.

No. 533078. Primärbatterie. Richard O. Thoole. Mechanicstown & George W. Smith, Baltimore, Md. — Angemeldet am 3. August 1893.

England.

No. 106, 107, 231. Neuerung an Primärbatterien. Edw. Mos. Levetus, Hymen Levetus and Walt. Rowbotham, Birmingham.

No. 297. Neuerung in der elektrolytischen Behandlung von Zinn und dessen Ausscheidung aus Legierungen u. Mischungen. Carl Frederick Claus Junior & Herbert Selwood Sutton, London.

No. 358. Neuerung an Elektroden für Akkumulatoren. J. Wershoven, London.

No. 396. Träger für Akkumulatorenplatten. Alfred Slatter, London.

No. 432. Neuerung an Akkumulatoren. Eug. Ageran & Alfred Fournier, London.

No. 563. Verfahren zum Verdichten und Formen elektrolytischer Metall-Niederschläge. Ignatz Klein, London.

No. 632. Neuerung an galvanischen Batterien. Eug. Ageran & Alfred Fournier, London.

No. 712. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Nickel und Kobalt aus eisenhaltigem Rohmaterial. L. Münzing, London.

No. 807. Verfahren zur elektrolytischen Zersetzung von alkalischen Chloriden. W. Siepermann & H. Riegermann, London.

No. 1117. Neuerung an galvanischen Batterien. Rob. Mc. Lauchlan, Mc. Donald and Alex. Mc. Donald, Glasgow.

No. 1180, 1181. Lösungen für galvanische Batterien. Hymen Levetus, Edw. Moses Levetus, Walt. Rowbotham & Charles Levetus, Birmingham.

No. 1296. Gummikissen für tragbare Akkumulatoren oder Batterien. James Pitkin, Clerkenwell, London.

No. 1385. Neuerung an galvanischen Batterien. Henry Tipping, London.

No. 1446. Neuerung an galvanischen Batterien. Charles Bernhard Schoenmehl und Clark Murray Platt, Glasgow.

No. 1676. Neuerung an Akkumulatoren. Th. Ball. Merchant and John Woolley, London.

No. 1717. Neuerung an Akkumulatoren. Oscar Pirsch, London.

No. 1731. Neuerung an Akkumulatoren. Camille Alphonse Faure and Frank King, London.

No. 1788. Neuerung an Apparaten zur elektrolytischen Herstellung von Rohren und anderen Körpern von kreisrundem Querschnitt. François Edward Elmore, London.

Frankreich.

No. 229096. Neuerung an Akkumulatoren. Zusatz zum Patent vom 1. April 1893. Peyrusson, Paris. — Angemeldet am 11. Mai 1894.

No. 229534. Akkumulatorenplatte. Zusatz zum Patent vom 26. April 1893. Barbier, Lyon. — Angemeldet am 24. April 1894.

No. 234240. Elektrische Batterie mit zwei Flüssigkeiten mit porigem Gefäss und beständigem oder unterbrochenem Abfluss. Zusatz zum Patent vom 22. Nov. 1893. Choquet, Paris. — Angemeldet am 28. April 1894.

No. 238314. Neuerung an Primärbatterien. Viau, Paris. — Angemeldet am 5. Mai 1894.

No. 238335. Verfahren und Apparat zur Erzeugung von kaustischer Soda und von Chlor durch Elektrolyse von Kochsalzlösungen. Drake, Paris. — Angemeldet am 7. Mai 1894.

No. 238336. Verfahren zur Behandlung bestimmter Legierungen zur abwechselnden Erzeugung von Elektroden für Primär- und Sekundärbatterien, und von kaustischen Alkalien und ihren Verbindungen. Hulin, Paris. — Angemeldet am 7. Mai 1894.

No. 238380. Neuerungen an der Elektrolyse. Blumenberg jr., Paris. — Angemeldet am 8. Mai 1894.

No. 238423. Elektrode und Verfahren zur Herstellung derselben. Kellner, Paris. — Angemeldet am 10. Mai 1894.

No. 238436. Batterien für industrielle Zwecke. Dantel, Charlopin et Cornély, Paris. — Angemeldet am 11. Mai 1894.

No. 238508. Batterie, System Karmin. Société Riboulet et Moretton et le sieur Karmin. Lyon. — Angemeldet am 14. Mai 1894.

(Aufgestellt durch das Patent- und technische Bureau von C. Gronert in Berlin.)

S. Fischer, Verlag (technologische Abteilung), Berlin W. — Druck von Theodor Hofmann, Gera (Reuss.)

Elektrochemische Zeitschrift.

Heft 2. 1895.

DIE ELEKTROLYTISCHE GEWINNUNG VON NATÜRLICHEN FARBSTOFFEN.

Von *Dr. A. Foelsing.*

I.

Die Farbholzextractfabrikation ist heute zu einer grofsartigen Industrie angewachsen und betrug die Einfuhr im Jahre 1894 bei uns 4,653,500 Ko. (Tara 16%) fertigen Farbholzextraetes, wovon der Blauholzextract mit ca. 4,000,000 Ko. obenan steht, im Werte von rund Mk. 3,700,000. Die uns importirenden Länder sind Frankreich und Nord-Amerika. — Diesem entgegen steht eine Ausfuhr von 1,343,800 Ko. im ungefähren Werte von Mk. 1,000,000 und sind unsere Absatzgebiete Oesterreich-Ungarn, der Orient, Japan und China.

Der Blauholzextract enthält aufser seinen Farbstoffen, dem Hämatoxylin und dem Hämateïn einen beträchtlichen Teil unlöslicher und schwerlöslieher Verbindungen, Albumin, Fett, Harz, ferner Gerbstoff, Glucoside, aetherische Öle, Zucker, schwefelsaure, phosphorsaure, essigsaure und oxalsaure Salze des Kaliums, Caleiums, Aluminiums, Eisens und Mangans, aufserdem Chloride, Silicate etc.

Es ist einleuchtend, dass das Bestreben der Farbholz-Chemiker darauf gerichtet sein musste, den Blauholzextract möglichst farbenkräftig, also entweder möglichst reines Hämatoxylin und Hämateïn oder beide getrennt darzustellen, Es blieb jedoch hier im Allgemeinen nur bei dem Wunsche, weil dem Farbholzextractfabrikanten der geringste Rendementsverlust ein Gräuel war, ja man ging sogar von dieser Seite so weit, dass man Rendementserhöhungen (auf Kosten der Güte des Produktes natürlich) anstrebte. Das corriger la fortune erstreckte sich auf den Zusatz von Gerbstoffextracten, so z. B. von Kastanien-, Eichenholz-, Quebrachoextract. Andere mehr greifbare Verfälschungen wurden mit Sand, Thon, Kreide, Sägespähnen, Melasse etc. ausgeführt. Doch befinden sich auch Extracte im Handel, welche nicht nur tadellos sind, nein, es wird heute auch von mehreren Firmen des In- und Auslandes geklärter, d, h. von Eiweifsstoffen, Harzen und Wachsarten etc. befreiter Blauholzextract auf den Markt gebracht und zwar naeh dem vom Verfasser dieses Aufsatzes herrührenden Verfahren, welches von 1888 datirt und worüber in der „Leipziger Monatsschrift für Textilindustrie (Theodor Martin) Leipzig" und der „Färberei- und Muster-Zeitung von Gustav Weigel Leipzig" vom Jahre 1891 ausführlich berichtet wird.

Das Verfahren wurde 1891 wesentlich verbessert, indem das Hauptgewicht auf die Herstellung von hämateïnreichem Extraet gelegt wurde, und erhebe ich hierfür das Anrecht der Priorität.

Es ist bekannt, dass in dem frischgeschlagenen Blauholze sich ein Glukosid befindet, welehes sich dureh einen Gährungsprozefs unter Abspaltung einer Zuckerart zunächst in das Hämatoxylin*) verwandelt.

Das Hämateïn entsteht durch Oxydation des Hämatoxylins; bei stärkerer Oxydation, welche durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Alkalien oder auch durch entsprechende Mengen von Salpetersäure, Chromsäure etc. bewirkt werden kann, bilden sieh amorphe, braune bis braunschwarze in Wasser unlösliche Verbindungen.

Ich habe mich nun durch die eingehendsten Versuche davon überzeugt, dass das Hämateïn ca. um 25 % farbenkräftiger, als das Hämatoxylin und namentlich davon, dass das Hämatoxylin keine Farblacke zu bilden im Stande ist, sondern nur das Hämateïn.

*) Erdmann, Journ. f. pr. Chem. $26_{,205}$; Hesse, Ann. Chem. $109_{,332}$; Reim, Ber. chem. Ges. $4_{,329}$; Maschke, Ebend. $7_{,1535}$; Chem. Centralbl. 1874, S. 807; Wagner, Polyt, Journ. $223_{,683}$. Weselsky, Ann. Chem. $170_{,100}$; Schützenberger u. Paraf, Jahresber. d. Chem. 1862, S. 495; Benedikt Ann. Chem. $178_{,98}$; Wildenstein, Chem. Centralbl. 1863, S. 830; Realing, Zeitschr, f. anal. Chem. $2_{,423}$; Hummel u. Perkin, Ber. d. d. chem. Ges. $16_{,2337}$; Buchka, Ebend. $17_{,683}$; Palm, Zeitschr. f. analyt. Chem. $22_{,323}$.

Denn sämtliche mit Hämotoxylin erhaltenen Metalloxydhydratniederschläge besitzen keine stabilen, charakteristischen Färbungen und verändern sich sehr rasch an der Luft.

Ohne sich des wahren Grundes bewusst zu sein, zieht der Färber das „fermentirte" Holz dem geraspelten, unveränderten Holze und den Extracten vor; den einzigen Grund, welchen der Färber angeben kann, warum er dies so macht, ist der, dass er mit fermentirten Holze ein kräftiges, lichtächteres Schwarz mit der Blume erhält, was durch Extractfärbung sowohl, als durch das Schwarzfärben mit nichtfermentirtem Holze nicht erzielt werden kann,

Das „Fermentiren" des geraspelten, frischen Holzes beruht auf einem Zweiphasen-Prozess: einer Gährung und einer Oxydation, indem das geraspelte Holz durch Anfeuchten mit ca. 40 % Wasser 4—6 Wochen lang lagern gelassen wird, und wenn die Masse anfängt warm zu werden (ca. 35°), mufs sie wiederholt umgeschaufelt werden, damit alle Teile möglichst mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommen. Durch die hierbei auftretende Gährung zerfällt das Glucosid in Hämatoxylin und dieses wird unter Mitwirkung des Ammoniaks der atmosphärischen Luft zu Hämateïn oxydirt.

Meine vorhin erwähnte Fabrikationsmethode zur Herstellung von geklärtem, hämateïnreichen Blauholzextracte wurde nach sorgfältiger Ausarbeitung und Prüfung von der Blauholzextractfabrik von Gerhard Terheggen in Crefeld adoptirt und erfüllt in der befriedigendsten Weise alle die an die Methode gestellten Anforderungen, indem mit dem von dieser Firma hergestellten Extracte Baumwolle und Seide mit der Blume, genau so schön, als mit fermentirten Holze gefärbt werden kann, was mit keinem der übrigen Extracte erreicht wird.

Das Extract hat eine Concentration von 25° Bé, ist auffallend dünnflüssig, weil entharzt, und ist voller bronceglänzender Hämateïn-Krystalle, wodurch es sich im Aussehen von allen anderen Blauholzextracten, welche eine 30° Bé starke zähflüssige, syrupähnliche, gleichmässig schwarzbraun gefärbte Masse ohne eine Spur von Krystallen darstellen, unterscheidet. —

Meine Versuche zur Herstellung von hämateïnreichen Extracten, bezw. von Hämateïn auf electrochemischem Wege, welche ich ebenfalls 1891 begann, verliefen Anfangs immer negativ, indem ich an der Anode einen zarten braunen, bis braunschwarzen Schlamm erhielt, welcher zum gröfsten Teile in Wasser, in kaltem sowohl, als in kochendem, unlöslich war, und kein Hämateïn, sondern ein höheres Oxydationsprodukt war. Erst bei genauer Beobachtung, der gleichmäfsig innegehaltenen, niedrigeren Temperatur der Flotte von 12° — vorher electrolysirte ich die Flotten, so wie dieselben aus den Extracteuren kamen, mit 70° — erhielt ich in geeignet construirten Bassins bei 12 Amp. und 60 Volts einen gelbbraunen Niederschlag, der continuirlich durch eine Bürstvorrichtung von den Nickelin-Electrodenplatten entfernt wurde. Sobald die Electrolyse beendet war, was für eine Flottenmenge von 10,000 Liter immer eine halbe Stunde dauerte, wurde die schlammige Brühe nach dem Hauptsammelbassin abgelassen, um von hier aus zum Verdampfapparat zu gelangen. Während des Verdampfens löste sich der gelbbraune Schlamm und bei der fortgeschritteneren Koncentration ungefähr bei 20° Bé zeigten sich bei den am Vacuumapparat entnommenen Proben feine Hämateïn-Krystalle, die sich bei 25° Bé noch bedeutend vermehrten. Bei der langsamen Abkühlung des fertigen fünfundzwanziggrädigen Extractes krystallisirte dann der gröfste Teil des Hämateïns völlig aus. — Das vorstehende Verfahren ist unter No. 80 036 beim Kaiserl. Deutschen Patentamte in die Patentrolle eingetragen und ist für die übrigen Industriestaaten zum Patente angemeldet.

In der Patentschrift sind nun noch andere nebensächlichere Operationen mit in Berücksichtigung genommen worden, aber der Kernpunkt des Verfahrens gipfelt in dem oben kurz Gesagten. —

Es war mir sehr interessant aus dem mir von Herrn Prof. Dr. Friedrich Goppelsroeder in liebenswürdigster, dankenswerther Weise dedicirten Buche: „Ueber die Darstellung der Farbstoffe, sowie über deren gleichzeitige Bildung und Fixation auf den Fasern mit Hilfe der Electrolyse" (Separatabdruck aus der Zeitschrift „Österreichs Wollen- und Leinen-Industrie") zu entnehmen, dafs Goppelsroeder schon vor ca. 10 Jahren electrolytische Versuche mit Blauholzabkochungen vorgenommen hatte.

In seinem Buche heifst es auf Seite 130:

„Bei meinen bisherigen Versuchen erhielt ich bei der Electrolyse einer Hämatoxylinlösung am positiven Pole eine ziemlich bedeutende Ausscheidung von reinem braunem Farbstoffe, während sich am negativen Pole nur eine sehr schwache weingelbliche oder leise bräunliche Färbung, möglicherweise in Folge der Diffusion der Flüssigkeiten durch den porösen Thoncylinder, zeigte. Durch

Ammoniak wurde die Flüssigkeit vom positiven Pole braun, diejenige vom negativen fast farblos. Bei der Electrolyse einer angesäuerten Hämatoxylinlösung erhielt ich als Hauptproducte gelben und braunen Farbstoff, sowie auch bei Anwendung einer ammoniakalischen violettroten Hämatoxylinlösung. Bei der Elektrolyse einer mit Wasser verdünnten Blauholzextractlösung erhielt ich am positiven Pole ebenfalls braunen Farbstoff, sowie auch wenn dem Electrolyten noch Ätzalkali zugesetzt worden war.

Am negativen Pole wird das Hämateïn durch den elektrolytischen Wasserstoff zu Hämatin oder Hämatoxylin hydrogenirt. Ich glaube annehmen zu dürfen, dafs im Allgemeinen bei der Fabrikation der Farbholzextracte, namentlich bei der Koncentration der Farbholzauszüge die Elektrolyse, das heifst die Einwirkung des an der negativen Electrode sich entwickelnden Wasserstoffs zur Verhütung der Oxydation der Chromogene, zum Beispiele des Hämatoxylins und möglicherweise zur Regeneration desselben aus schon gebildetem Farbstoffe, zum Beispiele aus Hämateïn, nicht aber aus weiteren braunen oder gar schwarzen Oxydationsprodukten Verwendung finden könnte, wobei der Kessel, worin die Auszüge zu Extract concentrirt werden, als Hauptelektrode, das heifst also in diesem Falle als negative Electrodenfläche zu funktioniren hätte. Bei diesem Anlasse wiederhole ich, was ich schon in früheren Publikationen ausgesprochen hatte, dafs es vielleicht möglich wäre, die Oxydation gewisser Farben bei ihrem Aufdrucken mit Hilfe des electrolytischen Wasserstoffes zu verhüten, indem man den kupfernen Trog, aus welchem die Druckwalze ihre Farbe erhält, als negative Electrode funktioniren liefse und den Inhalt desselben in leitende Verbindung mit einem kleinen, dieselbe Farbe oder eine andere passende leitende Flüssigkeit enthaltenen Nebenbehälter brächte, in welchem die positive Electrode eintaucht. Es gibt bekanntlich eine Reihe von Mischungen, welche erst auf dem Zeuge sich zu Farbe oxydiren und im gleichen Augenblicke fixiren sollen, welche sich aber schon vorher zu leicht oxydiren und dem Drucker Schwierigkeiten verursachen." —

Aus den Versuchen Goppelsroeders mit Blauholzabkochung geht hervor, dafs sich durch die Electrolyse derselben an der Anode ein brauner Körper abschied, über dessen chemische Zusammensetzung und Eigenschaften wir leider im Unklaren gelassen werden. —

Meine weiteren Versuche zur electrolytischen Gewinnung von natürlichen Farbstoffen, erstrecken sich auf das Brasilin, Brasileïn, auf die Farbstoffe der Quercitronrinde, des Fisetholzes, Gelbholzes, der Kreuzbeeren, auf das Catechu und auf das Quebrachobraun. —

Die Abkochungen des Rotholzes verhalten sich denjenigen des Blauholzes analog. Das Rotholz enthält ebenso, wie das Blauholz im frischgefällten Zustande ein Glucosid, welches durch Fermentation in das Brasilin, $C_{16}H_{14}O_5 \cdot H_2O$ mit einem Molekel Wasser, klare bernsteingelbe, compakte Krystalle oder mit $1^1/_2$ Molekel Wasser $C_{16}H_{14}O_5 \cdot 1^1/_2 H_2O$, weifse, seidenglänzende, verfilzte Nadeln bildend, übergeht. Durch Oxydation einer alkalischen Brasilinlösung an der Luft, ferner durch Einwirkung einer alkoholischen Jodlösung auf eine heifse Lösung von Brasilin entsteht das Brasileïn, $C_{16}H_{12}O_5$, welches in Alkalien mit roter Farbe lösliche graue, silberglänzende, rhombische Blättchen bildet.

Bei der Electrolyse der Rotholzabkochung verfuhr ich genau so, wie bei derjenigen der Blauholzlösung und erhielt an der Anode einen rotbraunen, schlammigen Niederschlag, der während der halbstündigen Dauer der Electrolyse bei 12 Amp. und 60 Volts, durch die schon weiter oben erwähnte Bürstvorrichtung von den Electroden entfernt wurde. Der gleichmäfsig in der Flotte verteilte Niederschlag löste sich während des Eindampfens auf, und das fertige 20grädige Extract war nach dem Erkalten mit kleinen, silberbronceglänzenden Brasileïn-Krystallen reichlich durchsetzt.

Die Eiweifsstoffe, Wachs und Harz wurden vor der Electrolyse der Brühe durch plötzliches Abkühlen von ca. 80° bis auf 10° auf einem Oberflächenkühler zum gröfsten Teile abgeschieden und durch eine Filterpresse gänzlich von der Flotte getrennt.

Diese Behandlungsweise gilt für die wässerigen Extractbrühen; kommt also namentlich bei der Gewinnung von Hämateïn, Brasileïn von Quercitronextract, Fisetholzextract, Catechu- und Quebrachobraun in Betracht.

Es ist einleuchtend, dafs die Befreiung der Farbholzabkochungen von Pflanzenschleimstoffen, Harzen, Gummi, Pectinen, Zuckerarten und Albuminen auch noch aus anderen Gründen thunlich ist; denn wesentlich die Harze, Pectine und Albumine trüben die Färbeflotten und befördern in Gemeinschaft mit den Zuckerarten die Gährung der Brühen, setzen Schlamm ab, machen dieselben schleimig, beeinflussen die Färbekraft, die Reinheit und Farbenschönheit auf der

Faser und natürlich auch die Dauerhaftigkeit des Extractes.

Da ich nun noch mit den Versuchen zur elektrolytischen Gewinnung der Farbstoffe der Kreuzbeeren und des Fisetholzes beschäftigt bin, so gedenke ich in einem Artikel in nächster Nummer hierüber, sowie über die elektrolytische Gewinnung der Farbstoffe der Quercitronrinde, des Gelbholzes, des Catechu und Quebrachobrauns zu berichten, und werde im Anschlusse hieran auch meine Versuche zur Herstellung von Indigotin mittels Electrolyse bringen, also Herstellung von künstlichem Indigo auf elektrochemischem Wege.

ELEKTRIZITÄT DIREKT AUS KOHLE.

Von *Alfred H. Bucherer.*

Die Bemühungen der Gelehrten und Erfinder, die potentielle Energie der Kohle direkt in elektrische Energie zu verwandeln, haben durch die interessanten Versuche von Borchers einen neuen Anstoss erhalten. Die Erwartungen, welche sich an die Verfolgung dieses Problemes knüpfen, sind so verführerisch, dass selbst Männer, welche wegen ihrer zuwartenden Haltung in ähnlichen Fragen bekannt sind, mit überschwänglichen Ausdrücken des Entzückens den deutschen Elektrometallurgen zu seinen scheinbaren Resultaten beglückwünscht haben. Es ist sicher, dass derselbe für die Versuche über seine geistvolle Idee hohes Ansehen verdient. Für mich ist es jedoch nach seinen eigenen Mitteilungen über die bei seinen Experimenten zu Tage getretenen Thatsachen sicher, dass seine Bemühungen bis jetzt fruchtlos gewesen sind. Es ist nur gerecht, darauf hinzuweisen, dass dieses Misslingen vom Standpunkte unseres gegenwärtigen elektrochemischen Wissens nicht vorauszusehen war. Bei der ausgedehnten Diskussion über die Borchers'sche Arbeit, welche in verschiedenen wissenschaftlichen und technischen Zeitschriften erschien, ist allgemein ein Punkt übersehen worden, und dieser Punkt ist von solch hervorragender Wichtigkeit bei dem Probleme der Umwandlung der potentiellen Energie der Kohle in elektrische Energie, dass er ausführliche Erläuterung verdient. Dieser Punkt ist das Verhältnis von chemischer zu elektrischer Energie. Dr. Borchers nahm irrtümlicherweise an, dass es möglich sein würde, einen Betrag elektrischer Energie aus der Reaktion $2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$ zu erhalten, welcher der Bildungswärme einer ebenso grossen Menge von in Reaktion tretenden Substanzen, als an der Umwandlung teil nehmen, gleich sein würde. Seit v. Helmholtz gezeigt hat, dass eine solche Ansicht mit den Thatsachen im Widerspruche steht, ist es nicht weiter angebracht, ihre Richtigkeit anzunehmen, noch weniger aber, auf dieselbe wirksame Berechnungen zu basieren, wie dies von Dr. Borchers und Ostwald geschehen ist (siehe Zeitschrift für Phys. Chem. 1894, p. 521).

Der Maximalbetrag der Arbeit, welcher aus einer chemischen Reaktion hervorgehen kann, ist eine bestimmte Grösse, und ist unabhängig von der Art der Energie, in welche er umgewandelt wird. Angenommen, wir haben eine Zelle ohne Polarisation und machen den äusseren Widerstand im Vergleiche zum inneren Widerstande ausserordentlich gross, dann ist, wenn die Elektrizitätsmenge m durch den Stromkreis gegangen ist, ein entsprechender Betrag chemischer Thätigkeit vor sich gegangen und die im äusseren Stromkreise entwickelte Wärme ist der erhaltenen elektrischen Energie gleich. Durch Prüfung werden wir nun finden, dass, obschon der innere Widerstand im Vergleiche mit dem äusseren Widerstande verschwindend klein war, dennoch Wärme im Innern der Zelle entwickelt oder absorbiert worden ist und es folgt aus dem Gesetze der Erhaltung der Kraft, dass die Reaktionswärme Q gleich ist der elektrischen Energie E weniger der in der Zelle absorbierten Wärme q.

$$E - q = Q$$

(1) $$E = Q + q.$$

q kann ein positiver oder ein negativer Wert sein, je nachdem in der Zelle Wärme entwickelt oder absorbiert wurde. Wenn wir bei der Umwandlung ein elektrochemisches Äquivalent beteiligt denken und Q und q in elektrischen Einheiten messen, dann ist $E = Q + q$, wobei E das Mass der E. M. K. in Volts ist. v. Helmholtz erörterte die Beziehung, in welcher q zu E steht, indem er den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie anwandte. Die folgende Überlegung ist ähnlich: Wir wissen, dass die mechanische Energie einer vollkommenen Maschine, welche zwischen den Temperaturgrenzen $T + dT$ und T arbeitet, ist:

$$dW = q\,\frac{dT}{T}$$

(2) $$q = T\,\frac{dW}{dT}$$

Da nun der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie für die Umwandlung von Wärme-Energie in irgend eine andere Form von Energie gilt, muss es auch für die in einer galvanischen Zelle vor sich gehenden Umwandlungen Geltung haben. Nun misst, wie oben erwähnt, die E. M. K. einer Zelle die Energie, wenn wir den Betrag der Umwandlung durch ein elektrochemisches Äquivalent hervorgebracht denken, d. i. die durch den Durchgang von ein Coulomb geleistete Arbeit. Wir können deshalb dE für dW setzen und erhalten, wenn wir dE in (2) einsetzen:

(3) $$q = T \frac{dE}{dT}$$

und daher

(4) $$E = Q + T \frac{dE}{dT}$$

$\frac{dE}{dT}$ ist der Temperaturkoeffizient und es folgt, dass, wenn die E. M. K. einer Zelle mit der Temperatur wächst,

$$T \frac{dE}{dT}$$

positiv ist, und die E. M. K. grösser ist, als der aus der Umwandlungswärme berechnete Wert und dass in der Zelle Wärme absorbiert wird, während, wenn die E. M. K. mit der Temperatur abnimmt, die E. M. K. kleiner ist, als der Wert Q ausgedrückt in elektrischen Einheiten und im Innern der Zelle Wärme entwickelt wird. Nun ist in einigen Primärzellen der Temperaturkoeffizient so klein, dass er in der Praxis vernachlässigt werden kann, in anderen ist er so gross, dass die die aus der Bildungswärme berechnete E. M. K. einen entschieden falschen Wert ergeben wird. Bei einer Reaktion, die von den in gewöhnlichen Zellen benutzten so verschieden ist, und in Bezug auf welche wir so wenig wissen, wie es bei der von Dr. Borchers angewandten der Fall ist, ist es nicht berechtigt, irgend welche Schlüsse in Bezug auf die zu erlangende E. M. K. zu ziehen.

Es drängt sich nun die Frage auf, welches dann die grösste E. M. K. ist, die wir aus der Vereinigung von Kohlenoxyd mit Sauerstoff zu gewinnen erwarten können. Existiert hier eine umkehrbare Umwandlung, ganz gleich in welche Art von Energie, über welche wir irgend etwas wissen? Es existiert solch ein idealer Vorgang und ich will die Überlegung zeigen, durch welche wir zu dem gesuchten Wert gelangen können. Diese Überlegung basiert auf dem Prinzipe des dynamischen Gleichgewichtes chemischer Systeme, welches Prinzip nichts anderes ist, als eine verkleidete Form des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Wenn sich Kohlenmonoxyd mit Sauerstoff verbindet, wird es nicht ganz vollständig oxydiert, und bei bestimmter Temperatur und Druck ist die Zusammensetzung des Endgemisches der Gase, welches aus CO_2, CO und O_2 besteht, eine bestimmte. Deville fand durch Versuche, dass bei einer Temperatur von 3,000° Celsius und atmosphärischem Drucke 40% der Kohlensäure dissociieren. Ich habe aus dieser Thatsache berechnet, dass bei einer Temperatur von 0° Celsius und atmosphärischem Drucke der Bruchteil der dissociierten Kohlensäure beträgt:

$$\frac{1 \cdot 58}{10^{34.06}}$$

Wenn man den Prozess der Vereinigung von CO und O in derartiger Weise leitet, dass der Maximalbetrag erhalten wird, und wenn man Vorsorge trägt, dass keine Temperaturänderung eintritt, dann hängt die geleistete Arbeit von dem anfänglichen und schliesslichen Zustande der Gase ab. Nehmen wir nun an, dass 2 Gramm-Moleküle von Kohlenmonoxyd, d. i. 56 Gramm bei atmosphärischem Drucke auf 1 Gramm-Molekül, d. i. 32 Gramm Sauerstoff, ebenfalls unter Atmosphärendruck einwirken und dass die entstandene Kohlensäure ebenfalls auf Atmosphärendruck gebracht wird. Dann muss augenscheinlich, da, wie wir gesehen haben, die Dissociation der Kohlensäure sehr gering ist, der Partialdruck des Kohlenmonoxydes im Reaktionsprodukt ebenfalls sehr gering sein, und das Kohlenmonoxyd ist, während es Arbeit leistete, vom Atmosphärendruck auf äusserst geringen Druck gebracht worden. Ist nun der Partialdruck des CO p_1, dann beträgt die geleistete Arbeit:

$$W = 2\,RT \log. e \frac{1}{p_1},$$

wobei R die auf 1 Gramm-Molekül Gas bezogene Konstante und gleich 1,98 Calorieen ist. In ähnlicher Weise ist der Sauerstoff vom Atmosphärendruck auf einen Partialdruck gebracht worden, welcher die Hälfte des Partialdruckes der Kohlensäure ist; da die Gase in den Verhältnissen, in welchen sie aufeinanderwirken, vorliegen, so sind zwei Volumina CO gegen ein Volumen Sauerstoff vorhanden und der Druck der Kohlensäure beträgt das Doppelte des Druckes des Sauerstoffes. Folglich beträgt die vom Sauerstoffe geleistete Arbeit

$$RT \log. e \frac{2}{p_1}.$$

Da die Kohlensäure in dem Reaktionsgemische in der Praxis unter atmosphärischem Drucke sich befindet, so wird keine merkliche äussere Arbeit ihr zugeführt und die ganze durch die umkehrbare Vereinigung der zwei Mole-

küle CO mit 1 Gramm-Moleküle Sauerstoff erhaltene Energie beträgt

$$W = 2RT \log. e \frac{1}{p_1} + RT \log. e \frac{2}{p_1}$$

$$(5) \qquad W = RT \log. e \frac{2}{p_1^3}.$$

Da nun der Bruchteil der bei 0° dissociierten CO_2

$$\frac{1 \cdot 58}{10^{94.66}}$$

ist, so folgt, dass der Partialdruck p des CO

$$\frac{1 \cdot 58}{10^{94.66}}$$

beträgt. Setzt man diesen Wert in die Gleichung (5) ein, so erhält man:

$$W = RT \log. e \frac{10^{104 \cdot 58}}{2}.$$

Diese Energie bezieht sich auf die chemische Vereinigung von 2 Gramm-Molekülen und ist in Calorieen ausgedrückt. Um die Energie für die Verbindung eines elektrochemischen Äquivalentes ausgedrückt in elektrischen Einheiten zu erhalten, dividieren wir durch 4 × 23039 und erhalten

$$E = \frac{1 \cdot 98 \times 273}{4 \times 23039} \log. e \frac{10^{104 \cdot 58}}{2} \text{ Volt}$$

$$E = 1{,}41 \text{ Volt}.$$

Dies ist der Wert bei 0° Celsius. Die Bildungswärme der Kohlensäure beträgt 68000 und die daraus berechnete E. M. K. ist 1·476 Daher nach der Helmholtz'schen Gleichung

$$1 \cdot 41 = 1 \cdot 476 + 273 \frac{dE}{dT}$$

$$\frac{dE}{dT} = - \frac{0 \cdot 066}{273}$$

Die E. M. K. fällt daher um

$$\frac{0{,}066}{273}$$

Volt bei jedem Steigen der Temperatur um 1°. Bei der gewöhnlichen Temperatur von 18° Celsius ist daher die E. M. K.

$$1 \cdot 476 - 291 \frac{0 \cdot 066}{273}$$

$$1 \cdot 476 - 0 \cdot 07 = 1 \cdot 406.$$

Wir sehen hieraus, dass die E. M. K. etwas kleiner ist, als von Dr. Borchers angenommen. Die grösste von Dr. Borchers erhaltene E. M. K. betrug 0,5 Volt. Der Sehluss, welchen er nun aus diesem Resultate zieht, ist, dass es ihm bereits gelungen ist, ungefähr dreissig Prozente der Energie der Kohle zu erhalten, während die Dampfmaschine viel weniger abgiebt. Dies ist noch ein nicht zulässiger Schluss. Denn in einer unpolarisierbaren, d. i. umkehrbaren Zelle ist das Maximum der E. M. K. ein bestimmter Wert und wenn ein anderer Wert experimentell beobachtet wurde, der hiervon sehr bemerkbar differiert, dann tritt, abgesehen von Sekundärreaktionen, die Reaktion, von weleher die Hervorbringung der elektrischen Energie erwartet wird, nicht ein. Zu sagen, dass Sekundärreaktionen die theoretische E. M. K. herabdrücken, ist in diesem Falle nicht logisch, denn diese sekundäre E. M. K. müsste augenscheinlich ungefähr zweimal so gross sein, als die beobachtete E. M. K. und könnte deshalb nicht als sekundäre bezeichnet werden.

Der Vorgang, welcher im Dr. Borchers'schen Apparate sich abspielte, ist höchst wahrscheinlich einer, der unter denjenigen zu finden ist, welche von Mond (siehe London „Electrician" 11. Januar und „Digest Electrical World" New-York, 2. Februar) erforscht und publiziert wurden. Es würde zu weit führen, die Arbeit Mond's im Einzelnen zu besprechen und den speziellen Vorgang herauszufinden, welchen die E. M. K. des Dr. Borchers'schen Apparates zugehörte.

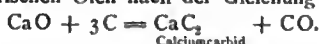
Für Zwecke, welehe von letzterem aufgeführt wurden, ist es förderlieher und entschieden leichter, die Verbindung von Kohlenoxyd mit Sauerstoff zur Erzeugung elektrischer Energie zu benützen, anstatt derjenigen von Kohle mit Sauerstoff. Die Dr. Borchers'sche Arbeit ist, wenn sie auch bis jetzt nicht von Erfolg gekrönt ist, nichtsdestoweniger von hohem instruktivem Werte. Sie zeigt in ihren allgemeinen Zügen den Pfad, der zur Vollendung in einer höchst wiehtigen industriellen Frage zu verfolgen ist, von deren Lösung, wie wir hoffen, das gegenwärtige Jahrhundert noch Zeuge sein wird.

LABORATORIUMSVERSUCHE ÜBER CALCIUMCARBID.

(Aus dem elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.)

Von *Dr. Fritz Krüger.*

Calciumcarbid entsteht bekanntlich durch Zusammenschmelzen von Kohle und Kalk im elektrischen Ofen nach der Gleichung



$$CaO + 3C = \underset{\text{Calciumcarbid}}{CaC_2} + CO.$$

Aus obiger Gleiehung ist ersichtlich, dafs der elektrische Strom als solcher bei der Herstellung des Carbids keine Rolle spielt; der Kalk wird lediglich durch die Kohle zu Calcium reduciert und dieses legiert sich bei der hohen Temperatur des elektrischen Liehtbogens mit dem übersehüssigen Kohlenstoff zu Calciumcarbid. In der That macht es bei der Fabrikation keinen Unterschied, ob

man sich des Gleichstromes oder des Wechselstromes bedient und zweifelsohne liefse sich das Carbid auch im Schmelzverfahren mit direktem Feuer herstellen, wenn es gelänge dort Temperaturen von ungefähr 2500° C. zu erzeugen.

Die Herstellung des Calciumcarbids im Laboratorium verursacht keine besonderen Schwierigkeiten, wenn man nur genügend starken Strom zur Verfügung hat; eine Spannung von 40 Volt und eine Stärke von 75 Ampères sind ausreichend, vorteilhafter arbeitet man aber, wenn man die Intensität des Stromes auf 90—120 Ampères steigern kann.

Als Ofen dient ein Graphittiegel von 400 bis 500 cc. Inhalt; derselbe ist bei B B sehr sorgfältig ringsum abgedreht und ist auf den abgedrehten Teil eine starke eiserne Schelle gut verpafst, sodafs durchweg ein guter Contakt zwischen Eisen und Graphit herrscht.

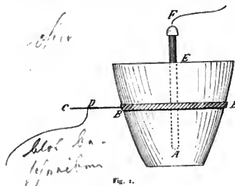


Fig. 1.

Dies ist notwendig, weil an den Stellen mit schlechtem Contakt der Funke überspringt und dabei sowohl Tiegel wie Eisen verbrennt. Der eiserne Ring läuft schliefslich in die kräftige eiserne Stange C aus, welche bei D mit dem einen Stromzuleitungsdraht verbunden ist. Auf diese Weise dient der Tiegel gleichzeitig als Electrode. Als zweite Electrode nimmt man einen dicken Kohlenstab E, wie er zu Bogenlampen verwendet wird. E ist bei F mit dem andern Zuleitungsdraht verbunden. Es ist empfehlenswert an E eine Stellvorrichtung anzubringen, sodafs man E in A auf und nieder bewegen und möglichst auch seitlich verschieben kann, weil die Reaction nur in der Hitze des Flammenbogens sich vollzieht und davon nicht getroffene Teile der Beschickung unverändert bleiben. In den Tiegel bringt man ganz wenig einer Mischung von 56 Teilen gebrannten Kalk und 36 Teilen Kohlenpulver. (Es ist vorteilhaft, die Substanzen staubfein zu pulvern und innigst zu mischen.) Dann stellt man den Flammenbogen her und schmilzt die Beschickung zusammen. Hat man von vornherein den Tiegel zu weit gefüllt, so hält es schwer den Lichtbogen zu erhalten und die Masse zum Schmelzen zu bringen. Je nachdem der Schmelzprozefs fortschreitet, trägt man, immer in kleinen Portionen, von der Kohle-Kalk-Mischung nach, bis der gebildete zähflüssige oder erhärtete Klumpen des Calciumcarbids die gewünschte Stärke erreicht hat.

Man kann so in kurzer Zeit 100 g und darüber Calciumcarbid herstellen. Der entstandene Kuchen löst sich leicht vom Tiegel los, nicht in Reaction getretene Teile der Mischung sind ohne Schwierigkeit von ihm zu trennen. Das so erzeugte Calciumcarbid ist sehr hart und dicht, zeigt deutlich krystallinisches Gefüge und hat bei frischem Bruch eine broncebraune Bruchfläche. An der Luft zieht es unter Entwicklung von Acetylen schnell Feuchtigkeit an und überzieht sich mit einer weifsen Kruste von Calciumhydroxyd, schliefslich zerfällt es zu einem weifsen Pulver.

Ein Übelstand bei diesen Versuchen ist, dafs bei jeder neuen Zugabe der Kohle-Kalk-Mischung erhebliche Mengen derselben in Folge der Hitze aus dem Tiegel geschleudert werden und die Luft des Raumes mit einem höchst unangenehmen schwarzen Staube anfüllen. Verfasser hat daher die fertige Mischung mit einer dünnen Zuckerlösung befeuchtet und tüchtig durchgeknetet. Diese Mischung wird in kurzer Zeit steinhart. Um zu grofse Klumpen zu vermeiden mufs man deshalb so lange durcharbeiten, bis die Erhärtung beendet ist, man erhält so ein grobkörniges Pulver, welches sich ohne jede Schwierigkeit im Ofen verarbeiten läfst, und welches jene Belästigung kaum noch zeigt.

Befeuchtet man Calciumcarbid mit Wasser, so zersetzt es dieses unter Bildung von Calciumhydroxyd und Acetylen.


$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(HO)_2 + C_2H_2.$$

Das entstandene Calciumhydroxyd kann man in die Fabrikation zurückführen, doch würde es kaum lohnend sein, da man zur rationellen Zersetzung erheblich mehr Wasser anwenden mufs, als obiger Gleichung entspricht, sodafs durch Verdampfung desselben erhebliche Kosten entstehen würden. Auch für Bauzwecke wird es keine Verwendung finden können, weil es stets mit dem höchst unangenehmen Acetylengeruch behaftet bleibt, und immer mit Kohlenpartikelchen stark durchsetzt ist.

Eine grofse Wichtigkeit wird voraus-

sichtlich das Acetylen gewinnen, namentlich für Beleuchtungszwecke. Es giebt zur Zeit kein schöneres Licht, als die Acetylenflamme, sowohl in Bezug auf Helligkeit, als auch auf angenehmen Ton. Allerdings, im gewöhnlichen Gasbrenner verbrannt, rufst das Acetylen sehr stark, weshalb entweder besonders construirte Lampen notwendig sind, oder man muſs das Acetylen gemischt mit andern weniger stark leuchtenden Gasen, z. B. Leuchtgas verbrennen. Geringer Zusatz zum Leuchtgase erhöht dessen Leuchtkraft um das Mehrfache. Hierüber werden genaue Untersuchungen in Bälde von anderer Seite veröffentlicht werden. Verfasser hat Beleuchtungsversuche angestellt mit Regenerativlampen, welche ihm von der Firma Schülke, Brandholt & Co., Berlin, freundlichst für diesen Zweck construirt wurden, und kann wohl sagen, dass dabei alle Erwartungen in Erfüllung gingen. Das Acetylen wurde in einem Kipp'schen Apparate entwickelt und durch Gummischlauch der Lampe zugeführt. Bei der Gasentwicklung ist aber einige Vorsicht geboten, so darf man zu Beginn das Wasser nicht zu schnell zutreten lassen, weil sonst die Gasentbindung zu heftig wird und das Gas nach unten durch das Wasser hinausströmt. Nun ist aber das Acetylen nicht ungiftig, auſserdem aber mit einem höchst unangenehmen, gleichzeitig an Schwefelwasserstoff, Knoblauch und Phosphorwasserstoff erinnernden Geruche behaftet, sodaſs ein Ausströmen desselben in bewohnte Räume thunlichst vermieden werden muſs. Da ferner Acetylen mit Luft ein explosives Gemenge bildet, darf man die Lampe nicht zu zeitig anzünden, muſs vielmehr erst die Luft vollständig aus dem Apparate verdrängen, um gefährliche Explosionen zu vermeiden. Verfasser hat deshalb nach jeder neuen Beschickung mit Calciumcarbid und vor Zugabe des Wassers den Apparat mit Kohlensäure angefüllt und auf diese Weise die Bildung des explosiven Gasgemenges verhindert.

Eine hübsche portative Acetylenlampe habe ich mir auf folgende Weise construirt: An dem oberen Halse eines „Kipp" sind mittels Metallbandes a (Fig. 2) und Schrauben 2 Metallschienen dd befestigt, welche oben durch einen in der Mitte durchbohrten Metallsteg a verbunden sind (Fig. 3.) Auf diesem Metallsteg ruht die Regenerativlampe c und durch die Durchbohrung wird das bleierne Gasleitungsrohr b, welches auch den Gasabsperr- und Regulierungshahn h trägt, zugeführt. Das Bleirohr b steht in directer Verbindung mit dem Gasraum des Kipp'schen Apparates und ist dort in gewöhnlicher Weise mit einem Gummistopfen gedichtet.

Ich will nicht unterlassen, hier darauf hinzuweisen, daſs diese Beleuchtungsversuche mit Acetylengas, so instructiv und blendend sie auch sind, sich noch nicht eignen, in den Familiengebrauch übertragen zu werden. Zunächst ist die Brenndauer einer solchen Lampe

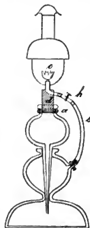


Fig. 2.

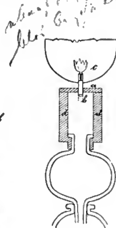


Fig. 3.

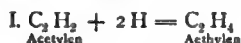
doch nur eine beschränkte, und das Füllen und in Gang setzen eines solchen Beleuchtungsapparates ist mit so vielen Gefährlichkeiten und Unannehmlichkeiten behaftet, daſs es nur von Sachverständigen ausgeführt werden sollte.

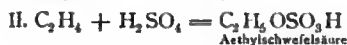
Recht schön läſst sich die überaus starke Leuchtkraft des Acetylens auch auf folgende Weise zeigen: Man bringt in ein Reagenzrohr ein kleines Stück Calciumcarbid, schüttet etwas Wasser darauf und schlieſst mit einem durchbohrten Stopfen, der mit einem zur feinen Spitze ausgezogenen Glasrohr versehen ist. Das Acetylen strömt durch die feine Spitze, und brennt angezündet ziemlich lange Zeit mit hell leuchtender Flamme.

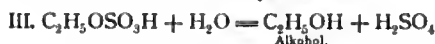
Auſser für Beleuchtungszwecke soll Calciumcarbid, oder vielmehr das aus ihm entwickelte Acetylen ein sehr brauchbares Rohmaterial zur Darstellung von Alkohol sein, und es wollen verschiedene Forscher aus ihm auch schon Alkohol gewonnen haben, so namentlich Berthelot (cf. J. pr. Ch. LXXXVII, 51, Comp. rend. LIV 515. Ann. CXXIII, 207, Journ. chem. pharm. 1862, 338.) Danach soll das Acetylen mit Leichtigkeit Wasserstoff addiren, sich also in Aethylen umwandeln. Dieses geht dann unter dem Einfluſs concentrierter Schwefelsäure in Äthylschwefelsäure über, welch' Letztere sich beim

Erhitzen mit Wasser in Alkohol und Schwefelsäure spaltet.

Schematisch wäre also der Vorgang folgender:


I. $\underset{\text{Acetylen}}{C_2H_2} + 2H = \underset{\text{Aethylen}}{C_2H_4}$


II. $C_2H_4 + H_2SO_4 = \underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{C_2H_5OSO_3H}$


III. $C_2H_5OSO_3H + H_2O = \underset{\text{Alkohol.}}{C_2H_5OH} + H_2SO_4$

Theoretisch könnten demnach 1000 k Calciumcarbid, welche 406 k Acetylen liefern, eine Ausbeute von 718 k oder ungefähr 900 Liter absoluten Alkohol geben.

Scheinbar eröffnet sich hier für das Calciumcarbid eine Aussicht von ungeheurer wirtschaftlicher Bedeutung, vorläufig aber nur scheinbar, denn geht man der Sache kalkulatorisch auf den Grund, selbst bei Annahme der allergünstigsten Verhältnisse und bei absolut theoretischen Ausbeuten, so sieht man sofort, dafs eine Konkurrenz des Carbidspiritus gegenüber dem Kartoffelspiritus bis auf Weiteres undenkbar ist, ganz ohne Berücksichtigung, dafs es ja unseren Landwirten noch gelingen kann, die Theorie der Kartoffelausbeuten hinsichtlich Quantität und Stärke-Gehalt zu steigern.

Bei der Darstellung von Spiritus aus Calciumcarbid sind aufser ersterem Rohmaterial noch notwendig Zinkstaub, Ammoniak und Schwefelsäure, Agentien, die allerdings und der Theorie nach wieder nutzbar gemacht werden sollten. — Wie aber oben bereits gezeigt wurde, dürfte sich für die entstehende Kalkmilch keine lucrative Verwendung finden. Der Zinkstaub, welcher gewöhnlich gegen 90 % metallisches Zink enthält, verwandelt sich bei der betreffenden Reaction in Zinkoxyd, dessen Wert höchstens auf die Hälfte des angewendeten Rohmaterials zu veranschlagen ist, das Ammoniak geht sicher ganz verloren, und die Schwefelsäure wird so verdünnt und verunreinigt, dafs auch hier eine Aufarbeitung undenkbar scheint. Wenigstens würden hierbei die Kosten nicht durch das Material gedeckt werden. Also sind auch hier die vollen Werte einzusetzen. Nach Angabe des Patentinhabers kosten die 1000 k Calciumcarbid bei der Herstellung rund Mk. 80, ein Betrag, der sicher nicht zu hoch gegriffen ist. Man braucht für Fabrikation von 900 Liter Alkohol:

1000 k Calciumcarbid . .	M.	80,00
1100 k Zinkstaub % M 45,00	„	495,00
200 k Ammoniak % 30,00	„	60,00
3000 k Schwelsäure % 6,50	„	195,00
	M.	830,00
Davon ab halber Wert des Zinkstaubes		247,50
	M.	582,50

Es würden also 900 l. Alkohol 582,50 M., oder die 10000 Literprocent M. 64,70 kosten, und zwar nur in Rohmaterialien und ohne Berechnung der Einrichtung, Verzinsung, Amortisation, Kohlenverbrauch und Löhne. Nun soll aber nach **Berthelot** ein Volumen Schwefelsäure 120 Volumina Acetylen absorbiren, danach würden statt 3000 k 5350 k Schwefelsäure in obiger Berechnung einzusetzen sein und der Preis für die 10000 Literprocent würde sich auf M. 81,70 erhöhen.

Wenn hiernach auch wenig Aussicht vorhanden ist, aus dem Calciumcarbid lukrativ Spiritus darzustellen, so würde es wissenschaftlich doch von sehr grofsem Werte sein, wenn es gelänge, das Acetylen in erheblichem Umfange in Alkohol überzuführen. **Berthelot** selbst giebt (l. c.) an, dafs ihm dies nur zum Teil gelungen sei. In Folge dessen unternahm ich eine Reihe von Versuchen. Ehe ich näher auf dieselben eingehe, will ich vorausschicken, dafs keiner derselben auch nur eine Spur Alkohol ergeben hat, selbst mittels der Jodoformreaction konnte ich das Entstandensein desselben nicht nachweisen. Im Allgemeinen arbeitete ich so, dafs ich auf Acetylen, sei es in statu nascendi, sei es in Mischung, Wasserstoff einwirken liefs, das oder die Gase mit Wasser wusch, mit Chlorcalcium trocknete und in koncentrierte Schwefelsäure leitete. Zeigte die Schwefelsäure nach Beendigung des Versuches eine Veränderung durch Gewichtszunahme oder Färbung, so wurde sie mit Wasser verdünnt und durch Einleiten von Wasserdampf ein Destillat gewonnen, welches den etwa entstandenen Alkohol enthalten mufste. Dieses Destillat wurde dann geprüft.

Zuerst mengte ich Calciumcarbid mit Zinkstaub und liefs Wasser zutropfen: die vorgeschlagene Schwefelsäure blieb farblos und nahm nicht an Gewicht zu. Dagegen entwichen Ströme unveränderten Acetylens, welches durch die Kupferverbindung und durch die Flamme nachgewiesen wurde. Der Verlauf war genau der gleiche, als ich dann — stets in Mischung mit Zinkstaub — das Carbid mit Salzsäure, salzsaurer Zinnchlorürlösung, Ammoniak zersetzte. Darauf leitete ich ein Gemenge von Acetylen und Wasserstoff über platinierten Asbest. Der platinierte Asbest war dargestellt durch Tränken desselben mit Platinchloridlösung und Erhitzen mit Glycerin und Kalilauge. Als sich in der

Kälte keine Reaction bemerkbar machte, erhitzte ich das Rohr, in welchem sich der Asbest befand, doch schon bei dunkler Rotglut fand eine so starke Abscheidung von Kohle statt, dafs sich das Rohr verstopfte. Es trat also Zersetzung des Acetylens ein, aber Alkohol fand sich auch hier nicht.

Nun versuchte ich auf dem von Berthelot angegebenen Wege das Ziel zu erreichen, leitete Acetylen in ammoniakalische Kupferchlorürlösung und behandelte das entstandene Acetylenkupfer mit Zinkstaub und Ammoniak. Auch dabei entweicht viel unverändertes Acetylen, ein Teil aber wird in andere Verbindungen übergeführt, die nicht mehr unangenehm riechen. Die vorgelegte Schwefelsäure färbt sich dunkel und zeigt eine geringe Gewichtszunahme. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich relativ viel Harz ab und die Flüssigkeit riecht angenehm aromatisch, nach Terpentinöl und Kampher. Destilliert man dann mit Wasserdampf, so gehen ausser einem wässrigen Destillat mit den Dämpfen kleine Öltröpfchen über, die an der Luft bald verharzen. Spiritus ist nicht vorhanden.

Die bisher gewonnene Menge Öl war nicht ausreichend zu einer weiteren Untersuchung und Aufklärung ihrer Entstehung.

Bei einem Versuch, das Acetylenkupfer in ammoniakalischer Suspension durch den elektrischen Strom zu reducieren, war der Reactionsverlauf der nämliche. Die Reduction selbst verlief allerdings sehr langsam, auffallend aber war, dafs die als Anode dienende Kohle — ein Diaphragma war nicht angewendet — stets in wenigen Minuten, soweit sie in die Flüssigkeit tauchte, ganz glatt weggefressen war, sodafs Funken von der Kohle zur Flüssigkeit übersprangen.

Schliefslich versuchte ich noch Äthylen zu erhalten, indem ich ungefähr 10 l. Acetylen durch eine Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure, die mit rotem Phosphor versetzt war, leitete. Acetylen entwich unverändert, die Schwefelsäure behielt ihr ursprüngliches Gewicht.

Wenn nun auch die bisherigen Versuche ergebnifslos verliefen, so läfst sich doch noch nicht behaupten, dafs die Unmöglichkeit der Alkoholdarstellung aus Acetylen erwiesen ist; im Gegenteil, es ist noch so mancher Weg offen, und werde ich daher auch noch weiter auf diesem Gebiete thätig sein.

Die obigen Mitteilungen über Darstellung des Calciumcarbids entstammen zum grofsen Teile Versuchen, welche Herr Dr. Boehlendorff im hiesigen elektrochemischen Laboratorium angestellt hat und danke ich ihm an dieser Stelle dafür, dafs er mir gestattet hat, seine Erfahrungen in dieser Abhandlung mit zu verwerten.

Charlottenburg, d. 1. April 1895.

ELEKTRISCHE SAFTREINIGUNG.

Von *C. Dammeyer.*

Vor einiger Zeit erschien in einem Blatte ein kurzer Artikel, worin unter Anderem behauptet wurde, dass die elektrische Saftscheidung derartig wenig Vorteile brächte, dass dieselben gar nicht in Frage kämen und man das Verfahren für immer zu den Toten werfen könnte. Dem unbekannten Verfasser, welcher dieses weise Urteil über die elektrische Saftscheidung gefällt hat und vielleicht glaubt, dem Verfahren mit seinen hochtrabenden Worten den Todesstoss versetzt zu haben, will ich Folgendes erwidern:

Im vergangenen Sommer stellte ich als Leiter der Zuckerfabrik Ottleben bei meinem Vorstande den Antrag, die elektrische Saftscheidung in der genannten Fabrik einführen zu dürfen. Dieser Antrag wurde — weil der Vorstand an die Rentabilität der elektrischen Scheidung nicht glauben wollte, aber auch hauptsächlich eine Inversion des Zuckers befürchtete — abgelehnt. Nach wiederholten Versuchen gelang es mir, den Vorstand dahin zu bringen, dass ich die Anlage für die elektrische Scheidung auf meine Kosten in der Zuckerfabrik Ottleben einrichten durfte, allerdings mit der Klausel: „Bewährt sich die elektrische Scheidung nicht, dann muss Herr Dammeyer die Einrichtung ohne jegliche Vergütung auf seine Kosten wieder entfernen lassen." Hier will ich gleich einschalten, dass ich die Anlage in der Zuckerfabrik Ottleben auf meine Kosten habe einrichten lassen und dass sich dieselbe in der Kampagne 1894/95 ganz vorzüglich bewährt hat. Die von mir getroffene Einrichtung für elektrische Scheidung ist jetzt anstandslos, mit Bewilligung der von mir geforderten Patentprämie, von der Zuckerfabrik Ottleben übernommen. Auch füge ich noch hinzu, dass ein Invertieren der Rübensäfte bei Anwendung des elektrischen Stromes mit niedriger Spannung vollständig ausgeschlossen ist. Nachdem am 5. März d. J. das Schleudern der Nachprodukte aus der Kampagne

1894/95 beendet wurde, so bin ich jetzt im Stande, einen genauen Vergleich mit den verflossenen Kampagnen — in welchen ohne Elektrolyse gearbeitet wurde — ziehen zu können. Speziell bemerke ich noch, dass die Rübenpolarisationen in der Kampagne 1894 bis 95 gegen die Rübenpolarisationen aus den Kampagnen von 1887/88 — 1893/94 im Durchschnitt 0,53 pCt nach der gewöhnlichen Polarisationsmethode niedriger gewesen sind. Der Nichtzuckergehalt der Rüben aus den Kampagnen 1887/88—1893/94 war nur 0,12 pCt niedriger, als aus der Kampagne 1894/95. Die Durchschnittsanalyse der Füllmasse des I. Produktes aus den Kampagnen 1887/88 bis 1893/94 (also ohne elektrische Scheidung) betrug bei $3^1/_4$ pCt Kalkzusatz:

Zucker	87,1
org. Nichtzucker .	4,05
Salze	3,28
Wasser	5,27

Die Durchschnittsanalyse der Füllmasse des I. Produktes aus der Kampagne 1894/95 (mit elektrischer Scheidung) und mit 2 pCt Kalkzusatz betrug:

Zucker	89,3
org. Nichtzucker .	3,67
Salze	2,65
Wasser	4,98

Als Parallelversuch wurde in der Kampagne 1894/95 vierzehn Tage ohne elektrische Scheidung gearbeitet und ergab die Füllmassenanalyse bei 3 pCt Kalkzusatz:

Zucker	86,8
org. Nichtzucker .	4,31
Salze	3,31
Wasser	5,58

Die Nachprodukte aus der 14 tägigen Rübenverarbeitung (ohne elektrische Scheidung) aus der Kampagne 1894/95 sind streng gesondert für sich eingekocht und ist die Ausbeute der Nachprodukte untenstehend mit angegeben. Das Durchschnitts-Rendement des fabrizierten Zuckers vom I. Produkt aus der Kampagne 1894/95 ist = 93,7 und ist die Ausbeute gegen die Kampagnen 1888/89, 1889/90, 1891/92, in welchen 92 er Zucker mit 91,9 Rendement hergestellt wurde, etwas höher.

In Betreff der Nachprodukte zeigt sich aber bei den mit elektrischer Scheidung behandelten Säften entschieden der Vorteil in der Mehrausbeute, sowie in der schnellen Krystallisation und habe ich untenstehend eine übersichtliche Tabelle von den Kampagnen 1887/88 — 1894/95 nach dem wirklich verkauften Zucker aufgestellt, aus denen die Ausbeute, Polarisation und Aschengehalt der Nachprodukte zu ersehen ist.

II. und III. Produkt ohne elektrische Scheidung.

Kampagne	Ausbeute auf Rüben berechnet	Polarisation des Zuckers	Asche	Rendem.
1887/88	1,43 pCt	90,05	2,50	78,80
1888/89	1,40 "	92,20	2,39	80,25
1889/90	1,55 "	91,87	2,56	79,07
1890/91	1,63 "	91,16	2,57	78,31
1891/92	1,64 "	91,57	2,47	79,22
1892/93	1,56 "	91,08	2,45	78,88
1893/94	1,17 "	92,60	2,30	81,10
Durchschn.	1,56 pCt	91,03	2,47	79,28

II. und III. Produkt mit elektrischer Scheidung:

Kampagne 1994/95: Ausbeute auf Rüben berechnet 1,85 pCt. Zucker, Polarisation 93,7, Asche 1,6, Rend. 85,70.

Parallelversuch (ohne elektrische Scheidung) mit 14 tägiger Rübenverarbeitung aus der Kampagne 1894/95:

Ausbeute auf Rüben berechnet 1,62 pCt, Zuckerpolarisation 92,30, Asche 2,15, Rend. 81,55.

Nach diesen veröffentlichten Zahlen — für deren Richtigkeit ich volle Garantie übernehme — überlasse ich es den Herren Zuckerfabrikanten und den Herren Direktoren, sich über die Rentabilität der elektrischen Saftscheidung selbst ein Urteil bilden zu wollen und füge ich noch hinzu, dass ich — wenn die elektrische Scheidung nach meinen Angaben eingerichtet wird — bestimmte Garantieen über Mehrausbeute, weniger Kalkverbrauch und Erzielung eines höheren Rendements des Zuckers sämtlicher Produkte übernehme.

Zum Schlusse gestatte ich mir noch zu bemerken, dass man auch im Auslande — namentlich in Russland — in den fachmännischen Kreisen mit hohem Interesse die elektrische Saftscheidung verfolgt. Verfasser hat selber mit einem russischen Fabrikbesitzer, welcher sich in vergangener Kampagne eingehend in der Zuckerfabrik Ottleben über die elektrische Scheidung informiert hat, eine derartige Anlage abgeschlossen und die Installierung an Ort und Stelle übernommen.

REFERATE.

Darstellung und Eigenschaften des Titans. H. Moissan. (Comptes rendus 1895. 70.)

Titan war bisher mehr in Verbindungen, als in freiem Zustande bekannt. Es war früher von Berzelius, Wöhler, Deville und Kern nur im Zustande eines amorphen Pulvers erhalten worden, dessen Aussehen und dessen Eigenschaften mit jeder Darstellung wechselten. Die starke Verwandtschaft des Titans für Stickstoff und die Schwierigkeit, einen von Stickstoff vollkommen freien Wasserstoffstrom zu erhalten, haben die Darstellung sehr kompliziert gestaltet.

Beim Erhitzen von Titansäure in einem Schmelztiegel im elektrischen Ofen bei 100 Ampères und 50 Volts entstand regelmässig ein geschmolzenes oder krystallinisches Titanoxyd von indigoblauer Farbe. Mit einem Strome von 300 bis 350 Ampères und 70 Volts entsteht eine vollkommen geschmolzene bronzegelbe Masse. Es ist dies der Titanstickstoff $Ti_2 N_2$ von Friedel und Guerin. Erhitzt man bei Luftzutritt in einem Kohlenschiffe mit Hilfe eines Bogens von 1200 Ampères und 70 Volts, so resultiert eine geschmolzene Masse, welche aus von Stickstoff vollkommen freiem Titancarbid Ti C besteht.

Um Titan zu erhalten benutzte der Verf. Rutil von Limoges, der sorgfältig ausgewählt war und wenig Silicium und Eisen enthielt; später wurde statt dessen im Laboratorium hergestellte Titansäure angewandt. Diese Substanzen wurden mit Kohle innig gemischt, gepresst und getrocknet. Das Gemisch wurde dann in einem Schmelztiegel aus Kocke von 8 cm Durchmesser kräftig eingepresst und in die Mitte eines elektrischen Ofens eingesetzt. Die angewandte Menge betrug 300 bis 400 Gramm und es wurde dieselbe 10 bis 12 Minuten einem Lichtbogen, der durch einen Strom von 1000 Ampères und 60 Volt hervorgebracht wurde, ausgesetzt. Nach dem Erkalten enthielt der Schmelztiegel eine homogene Masse, welche nur bis zu einer Tiefe von wenigen Centimetern zerschmolzen war. Selbst bei Anwendung eines Stromes von 2200 Ampères und 60 Volt war die Schmelzung keine vollständige. Unter dem geschmolzenen Titan fand sich eine Lage von gelbem Nitrid und auf dem Boden des Tiegels eine Lage von blauem Titanoxyd. Die beste erhaltene Probe (Carbid und Oxyd) enthielt 48 pCt Kohlenstoff und 2,1 pCt Asche. Diese geschmolzene Masse mag mit Titansäure gemischt und von neuem einem Strome von gleicher Intensität wie vorher ausgesetzt werden. Es entsteht dann Titan, welches frei von Stickstoff und Silicium ist, und nur 2 pCt Kohlenstoff enthält.

Dies so erhaltene Titan bildet eine Masse mit glänzend weissem Bruch, von grosser Härte. Man kann Stahl und Bergkrystall leicht damit ritzen. Das spezifische Gewicht beträgt 4,87.

Chlor greift Titan bei 325° unter Feuererscheinung an und bildet damit flüssiges Titanchlorid $Ti\,Cl_4$. Brom bildet bei 360° ein dunkles Bromid. Jod reagiert erst bei höherer Temperatur unter sichtbarer Feuererscheinung und bildet festes Titanjodid. — Titan brennt mit Flamme im Sauerstoff bei 610° und hinterlässt dabei einen Rückstand von amorpher Titansäure. Schwefel greift Titan bei der Schmelztemperatur des Glases langsam an.

In einem Stickstoffstrome bildet Titan bei einer Temperatur von nahezu 800° eine Stickstoffverbindung. Die Vereinigung erfolgt unter Entbindung von Wärme. Es ist dies der erste festgestellte Fall der Verbrennung eines Elementes in Stickstoff. Kohlenstoff löst sich unter Carbid-Bildung in geschmolzenem Titan. Überschüssiger Kohlenstoff krystallisiert in Form von Graphit aus.

Im elektrischen Ofen verbinden sich Silicium und Bor mit Titan und bilden geschmolzene oder krystallisierte Boride und Silicide von diamantartiger Härte. Titan löst sich leicht in geschmolzenem Eisen oder Blei. Mit Kupfer, Zinn und Chrom bildet es Legierungen, über welche die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind.

Kochende und konzentrierte Salzsäure greift Titan langsam unter Wasserstoffentwicklung an und bildet damit eine violette Lösung. Mit heisser Salpeteräure verläuft die Reaktion langsam: es entsteht Titansäure. Königswasser wirkt schneller ein, während verdünnte Schwefelsäure Titan viel leichter löst. Es entweicht dabei Wasserstoff und die resultierende Lösung ist von violetter Farbe. Titan wird von geschmolzenem Kalisalpeter ohne merkbare Wärmeentbindung angegriffen; wird aber Titan in Pulverform in bis zu seiner Zersetzungstemperatur erhitztes chlorsaures Kalium eingetragen, so erfolgt eine lebhafte Feuererscheinung. Ebenso wird es unter Feuererscheinung von schmelzenden Alkalikarbonaten, sowie einem Gemische von Kalisalpeter und Pottasche angegriffen. — In einem Dampfstrome erhitztes Titan zersetzt den Dampf unter einer Temperatur von nahezu 700° nicht, und die Einwirkung ist unter 800° nicht kontinuierlich.

Zur Analyse dieser Verbindung wird dieselbe mit einem Gemische von zwei Teilen Kaliumkarbonat und acht Teilen Kaliumnitrat geschmolzen, die erhaltene weisse Masse wird in kaltem Wasser aufgenommen, der unlösliche Niederschlag in kalter Salzsäure gelöst und zu der ersten Lösung gegeben. Die Titansäure wird durch Ammoniak niedergeschlagen. Das Metall lieferte:

Titansäure	96,69 pCt.,
Kohlenstoff	1,91 „
Asche	0,41 „

Titanstickstoff (Titannitrid) stellt harte Massen von Bronzefarbe dar; es ritzt den Rubin und splittert den Diamant. Sein spezifisches Gewicht beträgt 5,18.

Geschmolzenes Titan ist die widerspenstigste Substanz, die bis jetzt mittelst des elektrischen Ofens erhalten wurde. Es ist schwerer schmelzbar als Vanadium und kommt weit hinter reinem Chrom, Wolfram, Molybdän und Zirkon. Geschmolzenes Titan hat geringere Affinität zum Stickstoff, als nach der bisherigen Methode dargestelltes pulverförmiges. Doch brennt es, nach seiner Reduktion zu Pulver, bei einer Temperatur von 800° in Stickstoff.

Im grösseren Teile seiner Eigenschaften nähert sich Titan entschieden den Nichtmetallen, insbesondere dem Silicium. wn.

Thermochemische Kohlenzelle. D. Korda. (L'Electricien 1895. 224. 235.)

Nachdem der grundlegende, 1877 von Jablochkoff wiederholte, Versuch Becquerels (1855) erwiesen hat, dass ein zur Rotglut erhitzter und in einen mit Natriumnitrat gefüllten Schmelztiegel tauchender Kohlentiegel elektromotorische Kraft mit Kohle als negativem Pole hervorruft, hat Verf. darüber Versuche angestellt, ob nicht bei der Reduktion von Metalloxyden durch Kohle ein Teil der in Frage kommenden chemischen Energie, sich in gleicher Weise in Form elektrischer Energie zeigt. Unter den verschiedenen zu Versuchen herangezogenen Körpern sind es zwei, welche deutlich eine elektromotorische Kraft ergeben, sobald sie einmal auf eine bestimmte Temperatur erhitzt sind, der eine hiervon direkt mit der Kohle, der andere indirekt, d. h. mit Hilfe eines geschmolzenen Alkalikarbonates.

Der eine dieser Körper ist das Baryumsuperoxyd, welches bei Rotglut unter Bildung von Kohlendioxyd zu Oxyd reduziert wird und gleichzeitig mit Kohle als negativem Pole nahezu 1 Volt Spannung ergiebt. Andere Superoxyde (des Kupfers, Mangans und Bleies) ergaben keine Resultate, eine Erscheinung, die sich dadurch erklärt, dass die bei der Reduktion entstehenden guten Leiter mit der Kohle Kurzschluss bilden.

Der andere Körper ist das Bioxyd des Kupfers, mit welchem elektromotorische Kräfte bis zu 1,1 Volt erhalten wurden, wenn es von der Kohle durch eine Lage Kaliumkarbonat getrennt wurde, ein Salz, das wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegen die Hitze sich besonders eignet und welches beim Eintritte des Schmelzens zersetzt wird und seinerseits das Bioxyd reduziert.

Die Reduktion des Bariumsuperoxydes vollzieht sich nach der Formel



$$2\ Ba\ O_2 + C = CO_2 + 2\ Ba\ O.$$

Geht man von der amorphen Kohle aus, so beträgt die Bildungswärme des Kohlendioxydes 97,05 Calorieen; die des Bioxydes beim Übergange in Oxyd ist 12,1 Calorieen; infolgedessen entbindet die Reaktion

$$97,65 - 2 \times 12,1 = 73,45 \text{ Cal.}$$

entsprechend einer elektromotorischen Kraft von 1,58 Volt. Thatsächlich entsprechen in der Daniell'schen Zelle 1,08 Volt einer Wärme von 50,13 Calorieen. Der Wert von 1 Volt repräsentiert demnach $^2/_3$ des theoretischen Wertes.

Um fremdartige Einflüsse auszuschliessen, wurden die Versuche unter sehr einfachen Verhältnissen ausgeführt. Eine Kohlenplatte wurde mittelst eines Platindrahtes mit der negativen Klammer eines Richard'schen Voltmeters verbunden, welches zehntel Volt zeigte und bei 100 Ohm Widerstand Messungen bis 3 Volt gestattete. Ein Stück Baryumsuperoxyd 2—3 ccm gross, wurde in gleicher Weise mit dem positiven Pole verbunden. Mit einer Bunsenschen Klemme wurden die beiden Körper so zusammengepresst, dass die Drähte auf die Reaktion keinen Einfluss üben konnten. Bei Rotglut entwickelte sich unter lebhaftem Aufbrausen Kohlendioxyd und das Voltmeter steigt rasch; es wurden bei einem Versuche 0,85 Volt, bei einem anderen 1 Volt beobachtet. So lange Bioxyd vorhanden ist, schwankt diese Spannung kaum. Da das Baryumoxyd sich durch den Sauerstoff der Luft bei 500° C in Bioxyd zurückverwandelt, kann man dasselbe fast unendlich oft benützen.

Der Versuch wurde in der Weise wiederholt, dass die beiden Körper zusammen in einen in Coksfeuer erhitzten Schmelztiegel gestellt wurden. Bei Rotglut stieg das Voltmeter bis 0,9 Volt und fiel, so oft man den Tiegel aus dem Feuer entfernte. Um den inneren Widerstand zu bestimmen, wurde ein Widerstand von 4 Ohm mit dem Voltmeter parallel geschaltet. Das Voltmeter fiel von 0,8 Volt auf 0,2 Volt. Demnach ergiebt sich ein innerer Widerstand von 13,6 Ohm.

Eine ähnliche Anordnung wurde für die Versuche mit dem Bioxyde des Kupfers getroffen, das von der Kohle durch reines und trockenes Kaliumkorbonat getrennt wurde. In folgender Tabelle ist der Verlauf eines Versuches zusammengestellt.

In der Kälte	0,0 Volt
Nach 9 Minuten	0,1 „
„ 15 „	0,9 „
„ 34 „	1,0 „
„ 45 „	1,1 „
„ 54 „	1,1 „
„ 61 „	1,0 „
„ 75 „	0,9 „ etc.

Bei einer Spannung von 1,1 Volt betrug der gemessene innere Widerstand 3,2 Ohm.

Bei einem anderen Versuche, bei dem etwas angefeuchtetes Carbonat verwendet wurde, zeigte das Voltmeter erst bis gegen 1 Volt, aber im umgekehrten Sinne, ehe es in dem Sinne registrierte, wo die Kohle der negative Pol ist, eine Erscheinung, die augenscheinlich dem chemischen Effekte der gebildeten Wasserdämpfe zuzuschreiben ist.

Es ist noch zu bemerken, dass bei Anwendung gekörnter Kohle die elektrische Energie, welche die Reaktion begleitet, nur einen geringen Bruchteil der chemischen Energie, welche sich meist in Form von Wärme äussert, darstellt, dass aber bei Anwendung von Graphit die Menge der entstandenen Körper in besserem Verhältnisse zu dem entstandenen schwachen Strom steht. In keinem Falle aber ist wegen der fremdartigen in Form von Wärme auftretenden Energie das Faraday'sche Gesetz mehr anwendbar. F.

Über die Reinigung von Kohle. (Elektrot. Anz. 1895. 18. 312.)

Die chemische Reinheit des Kohlenstoffes ist bei Kohlenstiften für Bogenlampen, bei Elektroden in Elementen und für Zwecke der Elektrolyse eine Hauptbedingung, wenn die Apparate, an denen diese Kohlen angebracht sind, gut funktionieren sollen und wenn nicht störende Nebenerscheinungen, wie z. B. bei Kohlenstiften ungleichmässiges Abbrennen und Flackern des Lichtes, bei Kohlenelektroden Lokalströme oder Verunreinigung des Elektrolyten auftreten sollen.

Wohl das grösste Interesse hat das Verfahren zur Reinigung des Kohlenstoffes als Elektroden für Elemente etc.

Diese Elekroden bestehen entweder aus dem in der Natur vorkommenden Graphit, oder aus dem bei der Leuchtgasfabrikation gewonnenen sog. Retortengraphit.

Beide Graphitarten, besonders aber letztere, welche billiger ist, werden gemahlen, mit einem Bindemittel, z. B. Theer versehen, in Formen unter starkem Druck gepresst und unter Luftabschluss einer Hitze von ca. 100° C. ausgesetzt, wodurch das Bindemittel ebenfalls verkohlt.

Der in der Natur vorkommende Graphit ist mit 0,2—20 pCt. anderer Substanzen wie Kieselsäure, Thonerde, Kalk, Magnesia, Eisen- und Manganoxyd verunreinigt.

Auch der Retortengraphit ist an und für sich kein reiner Graphit, sondern derselbe stellt ein Gemenge von amorphen Kohlenstoff, Koks und Graphit dar, leitet daher auch schlechter als Graphit selbst, und ist ausser den schon genannten Substanzen noch mit Asche (zwischen 1—30 pCt.), Schwefelmetallen etc. verunreinigt.

Es sollte daher der gewöhnliche Retortengraphit für bessere konstante Elemente überhaupt nicht zur Anwendung kommen.

Zur Reinigung wird der Graphit sehr fein zerrieben, mit Kaliumchlorat (oder Chlornatrium) im Gewichtsverhältnis von 18 : 1 innig gemischt und das Gemenge mit reiner conc. Schwefelsäure von 1,8 Dichte übergossen. Auf 11 kg Graphit werden 2 kg Säure gerechnet. (Vorsicht wegen der grossen Explosionsgefahr!) Das Gemisch wird so lange leicht erwärmt, bis die letzten Dämpfe entwichen sind. Die Schwefelsäure verbindet sich hierbei mit dem Kalium resp. Natrium zu Kalium- resp. Natriumsulfat und Chlor wird frei. Das Chlor verbindet sich seinerseits mit den im Graphit befindlichen Metallen zu leicht löslichen Salzen. Die erkaltete Flüssigkeit giesst man von der Mischung ab.

Um die Masse noch von Silikaten zu reinigen, wird dieselbe in ein Gefäss von Guttapercha oder Holz gebracht und etwas Fluornatrium zugesetzt. Der frei werdende Fluorwasserstoff verbindet sich mit den Silikaten und verflüchtigt sich. Dann wird die Masse wiederholt mit destilliertem Wasser ausgewaschen bezw. in heissem Wasser ausgekocht, worauf dieselbe zum Gebrauch fertig ist.

Kohlenelektroden, welche ihre Wirksamkeit nach längerem Gebrauch verloren haben, kann man in ähnlicher Weise, wie angegeben, wieder herstellen, ohne dieselben natürlich zu pulverisieren.

Andere einfachere aber weniger gute Verfahren bestehen darin, dass man die Kohlenplatten als Anoden in koncentrierter Chlornatriumlösung längere Zeit dem Durchgange des Stromes aussetzt oder dass man dieselben in heisse verdünnte Salzsäure bringt und hierauf auswäscht. *β.*

Über eine Klasse von Sekundärzellen. L. Poincaré. (L'Electricien 1895. 224. 227.)

Bei fast allen gebräuchlichen Akkumulatoren verwendet man die Oxydation und die Reduktion eines Bleioxydes. Trotz aller Verbesserungen haften diesen Apparaten gewisse Unzulänglichkeiten an. Die Lager der aktiven Masse müssen durch ein Bleigerüst getragen werden, welches ein totes Gewicht darstellt: die Oxyde sind keine sehr guten Elektrizitätsleiter; Peltier'sche Effekte sind an Berührungsstellen des Oxydes und des Metalles zu fürchten und es entweicht daher ein beträchtlicher Teil der Energie in Form von Wärme; die aktiven Platten werden im Laufe der Zeit zerstört; will man die Platte nicht bald ausser Betrieb setzen, so darf von ihr nur eine bestimmte Leistung gefordert werden, es darf die Entladung nicht bis zur Erschöpfung fortgesetzt werden, Kurzschlüsse müssen vermieden werden und diese Einschränkungen untersagen fast die so interessante Verwendung der Akkumulatoren als Transformatoren. Es frägt sich, ob man die Mängel nicht dadurch abschwächen könnte, dass man als Elektroden Metalle in flüssigem Zustande anwendet; es könnte sich dann die Reaktion vollständiger vollziehen und ein Abbröckeln würde nicht zu fürchten sein. In erster Linie ist man hier natürlich versucht, das Quecksilber zu verwenden. Man hätte in diesem Falle keine Säure als Elektrolyten nötig; indem man statt der Säure ein Salz substituiert, wird sich an der Kathode ein Amalgam bilden, welches mit dem Quecksilber der Anode eine Sekundärzelle darstellt. Unter den zahlreichen Salzen, mit welchen Versuche angestellt wurden, wurden die interessantesten Resultate mit den Alkalihalogenüren erhalten; man erhält mit diesen Salzen in der That umkehrbare Zellen von bedeutender elektromotorischer Kraft, im allgemeinen nahezu 2 Volt; aber das Chlor oder Brom, welches sich mit dem positiven Quecksilber verbindet, bildet eine wenig leitende Lage und das Rendement ist kein gutes. Ganz anders ist das mit Jodnatrium erhaltene Resultat. Vorausgesetzt, dass die Salzlösung genügende Konzentration besitzt, dass die Stromdichte nicht zu gross ist und dass die Oberfläche der positiven Elektrode grösser ist als die der negativen, bildet sich auf der Anode kein Niederschlag; dieselbe bleibt vollkommen rein; die Flüssigkeit, welche Jodquecksilber in Jodalkali gelöst enthält, bleibt klar, während sich das Natrium fast vollkommen mit der Kathode verbindet, wenn man Sorge trägt, dass die Temperatur nicht zu hoch steigt. Man stellt auf diese Weise eine Sekundärzelle her, bei der die beiden Elektroden nach der Ladung vollkommen metallisch bleiben; man kann auch den Energieverlust zu einem möglichst kleinen gestalten; es ist zu diesem Zwecke nur nötig, die Anordnung derartig zu treffen, dass der Widerstand sehr schwach wird, z. B. die beiden Elektroden konzentrisch anzuordnen, so dass ihre freien Oberflächen ungefähr in derselben horizontalen Ebene liegen; dieselben werden durch eine dünne Scheidewand von Glas, welche fast auf demselben Niveau endigt, getrennt und vom Elektrolyten umspült. Der einzige Verlust, welcher in diesem Apparate entsteht, ist das Verschwinden von einem Theile des Natriums, der durch den Strom niedergeschlagen wird; aber dieser Verlust kann zu einem sehr kleinen gestaltet werden, wenn die Intensität nicht sehr gross ist; das Rendement ist ein sehr gutes und kann in Bezug auf Quantität und Energie $^{90}/_{100}$ übersteigen; die Zelle kann ohne

Unzukömmlichkeiten durch Kurzschluss vollständig entladen werden. Die elektromotorische Kraft beträgt bei voller Ladung ungefähr 1,85 Volt; dieselbe fällt während der Entladung langsam. Die auf 1 kg bezogene Kapazität ist dieselbe, wie bei den gewöhnlichen Akkumulatoren (10 Ampèrestunden). Verf. hat auch die Veränderungen der elektromotorischen Kraft dieser Zelle durch die Temperatur studiert und festgestellt, dass innerhalb einer bestimmten Periode der Wert der elektromotorischen Kraft unabhängig von der Temperatur ist. Dies beweist, dass die ganze dem Elemente eigene chemische Energie sich in elektrische Energie umsetzt. Die so zusammengesetzten Zellen werden sich, am wenigsten in ihrer gegenwärtigen Form, in der industriellen Praxis verwerten lassen. Der hohe Preis der zu ihrer Herstellung nötigen Materialien, die mit dem Gebrauche flüssiger Elektroden verbundenen Schwierigkeiten u. s. w. sind Hindernisse für ihre Anwendung; die Elemente gewähren hingegen theoretisches Interesse und können in gewissen Fällen wegen der Leichtigkeit, mit der sie zusammenzusetzen sind, Dienste leisten und sind ein neues Beispiel dafür, dass es im Prinzipe möglich ist, die Bleiakkumulatoren durch andere Zusammenstellungen zu ersetzen. F.

Elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper. (Elektrot. Anz. 1895. 16. 272.)

Das die Darstellung von Anilin oder Toluidin durch elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol bezw. Nitrotoluol zum Zwecke habende und auch durch Patent geschützte Verfahren von Kennedey ist für technische Zwecke ungeeignet, da der elektrolytisch erzeugte Wasserstoff teurer ist, als der auf gewöhnlichem Wege hergestellte und weil die Ausbeute gering ist. Die Ausgangsprodukte befanden sich bei diesem Verfahren in verdünnter Schwefelsäure. Elbs setzte 1891 eine Lösung von Nitrobenzol in alkalischer Kalilauge der elektrolytischen Reduktion aus. Die Kathode, als welche eine Bleiplatte oder eine Quecksilberschicht diente, war von der Anode durch eine mit verd. Kalilauge gefüllte Thonzelle getrennt. Die Dichte für 1 qdm betrug 1—2 Ampères. Es entstand ein Gemisch von Azoxybenzol mit einem kleinen Theile Azobenzol.

Geringere Ausbeute lieferte die elektrolytische Reduktion von p-Nitrotoluol, p-Azoxytoluol und p-Azotoluol; im Gegensatze hierzu lieferte jedoch o-Nitrophenol, ausser verschiedenen Nebenprodukten, hauptsächlich o-Amidophenol.

Nahm Elbs jedoch die elektrolytische Reduktion in stark saurer Lösung unter Benutzung einer Zinkkathode und einer Stromdichte von 10—15 Ampères pro 1 □dcm Elektrodenfläche vor, so resultierte als Hauptprodukt Anilin.

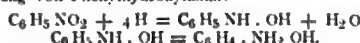
Haeussermann löste bei Wiederholung der Elbs'schen Versuche alles Nitrobenzol vollständig in einer hierzu genügenden Menge Alkohol und liess den Strom länger einwirken. Zum Leitendmachen des Elektrolyten diente Schwefelsäure oder Ätznatron; die Elektroden waren durch ein Diaphragma getrennt; die Dichte betrug pro 1 qdm 7—9 Ampères.

Bei der unter Anwendung einer Eisenkathode stattfindenden alkalischen Reduktion bildete sich rasch Hydrazobenzol und zwar in 10 Stunden ca. 60 % der theoretischen Ausbeuten. Ebenso entstand aus o-Nitrotoluol ebenso wie bei den Elbs'schen Versuchen in geringerer Ausbeute, Hydrazotoluol, ferner aus o-Nitroanisol ein Gemenge von Hydrazo- und Azoxyverbindungen.

Bei saurer Reduktion unter Anwendung einer Platin-Kathode fiel nach kurzer Zeit wieder alles Erwarten an der Kathode ein weisser Niederschlag von schwer löslichem schwefelsaurem Benzidin aus. Ausserdem enthielt der Elektrolyt noch in geringer Menge Azoxybenzol gelöst.

o-Nitrotnol lieferte in saurer Lösung unter denselben Bedingungen o-Tolidinsulfat neben etwas o-Toluidinsulfat, p-Nitrotoluol lieferte p-Toluidinsulfat.

Gattermann stellte fest, dass Nitrobenzol unter gewissen Bedingungen elektrolytisch reduziert p-Amidophenolsulfat liefert. Er erklärt dies durch intermediäre Bildung von Phenylhydroxylamin:



Hierbei wurde die Kathodenlauge gebildet aus einer Lösung von Nitrobenzol in der 5—10fachen Gewichtsmenge conc. Schwefelsäure, welcher so lange Wasser zugesetzt wurde, als sich kein Nitrobenzol ausscheidet. Die durch eine Thonzelle von der Kathode getrennte, gleich grosse Anode umgiebt Schwefelsäure von 75 bis 100 pCt. Die Stromdichte schwankt zwischen 11—12 Ampères pro 1 □dcm, die Dauer eines Versuches zwischen 12—24 Stunden, wenn 20 g des Nitrokörpers angewandt wurden. Der sich meistens bis auf 80° C. erwärmende Elektrolyt braucht nicht gekühlt zu werden.

Um das Reduktionsprodukt während der Elektrolyse in fester Form zu erhalten, giebt Gattermann noch spezielle Vorschriften.

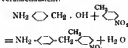
Die Reaktion der Reduktion der Nitrogruppe unter gleichzeitigem Eintritt einer Hydroxylgruppe ist bis jetzt nachgewiesen worden für Mononitrokohlenwasserstoffe, Dinitrokohlenwasserstoffe, Nitroamine, Nitrocarbonsäuren, sowie deren Äther, für Nitrosulfosäuren, halogensubstituierte Nitrokohlenwasserstoffe, endlich auch für Nitroverbindungen der Chinolinreihe; die Hydroxylgruppe tritt dabei entweder in die Para-Stellung oder, falls diese besetzt ist, in die Ortho-Stellung zur Amidogruppe.

Ausnahmen bilden:

1. p-Nitrotoluol, welches zunächst nach folgender Gleichung:



in p-Amidobenzylalkohol übergeht, welcher sich dann sofort mit einem Molekül von unverändertem p-Nitrotoluol zu Nitroamidophenyltolylmethan kondensiert, wie folgende Gleichung veranschaulicht:



Bei weiterer elektrolytischer Reduktion des Nitroamidophenyltolylmethans resultiert endlich Diamidophenyltolylmethan.

2. Die p-Nitrobenzoësäure, welche merkwürdiger Weise in p-Amidophenolsulfosäure übergeht.*)

Voigt erhielt wieder andere Körper, derselbe stellte bei seinen Versuchen auch den Einfluss des Lösungsmittels und der Kathode auf den Verlauf der Reaktion fest. Über die Versuche selbst, s. diese Zeitschrift I. 30 und 162. β.

Versuche mit einem Kohlen-Eisen-Element. G. Schmitz. (Elektrot. Ztschr. 1895. 10. 145).

Schon Jablochkoff schlug vor, Kohle durch Salpeter zu verbrennen, während als negativer Pol eine Eisenplatte diente. Ein 1891 in den vereinigten Staaten patentiertes Element besteht aus Eisen, Kohle und geschmolzenem Kali-Natron als Elektrolyt; die Schmelzung des letzteren erfolgt durch einen Bunsenbrenner. Verf. hält nun den hier angedeuteten Weg zur besseren Ausnutzung der Energie der Kohle keineswegs für aussichtslos und führt als Beweis folgende Versuche an:

*) Noyes und Clement. American Chemical Journal 1894. 7 511.

In den in einem eisernen Schmelztiegel über einer Bunsenlampe geschmolzenen Kali-Natronsalpeter tauchte als positiver Pol ein Kohlenstab; das Eisen des Tiegels diente als Kathode. Während sich von den geprüften Materialien Lindenholzkohle, Anthracit und Gaskohle als unbrauchbar erwiesen, da sie sich bei gesteigerter Temperatur im Salpeter entzündeten, zeigte der Graphit auch bei gesteigerter Temperatur keine Reaktion, lieferte aber auch keinen bemerkbaren Strom. Zu besseren Hoffnungen berechtigen hingegen die Versuche mit der Dochtkohle. In reinem Salpeter entzündete sich dieselbe auch bei 800° noch nicht, hingegen trat bei 400—500° eine beim Schliessen des Stromes merklich an Stärke zunehmende Gasentwicklung auf und es entstand ein schwacher, aber regelmässiger Strom von ca. 1 Volt. Verf. kommt auf Grund dieser Versuche zu folgenden Ergebnissen.

Die Verbrennung der Kohle in Salpeter kann auf zwei Weisen erfolgen:

1. Ähnlich der Verbrennung der Kohle unmittelbar durch den Sauerstoff der Luft. Die Kohle entzündet sich und giebt ihre Energie zum grössten Teil als Wärme ab.

2. Ähnlich der Verbrennung des Zinks in einem galvanischen Element. Die Kohle wird zersetzt zu CO^2 und giebt ihre Energie in der Form des elektrischen Stromes ab.

Je nach der Beschaffenheit der Kohle wird die Reaktion mehr nach der ersten oder zweiten Art und Weise vor sich gehen. Da auf die zweite Art die überflüssige Zersetzung des Salpeters vermieden wird und da Salpeter eines der wohlfeilsten Salze ist, so wird doch vielleicht dieser Weg nicht ganz zu verwerfen sein, wenn auch die Praxis noch ganz andere Modifikationen erforderlich macht. M. Kr.

Die elektrochemische Aktinometrie. Ch. Maréchal. (Elektrot. Rdsch. 1895. 11. 99. n. Bulletin de la Société internationale des Electriciens. No. 112.)

Aussendung von Energie, welche in die Ferne wirkt, bezeichnet man als Strahlung. Solche kann also ohne sichtbares Zwischenmedium auf beliebige Entfernung Wärme, Licht, Elektrizität u. s. w. erzeugen.

Maréchal und Rigellot haben neuerdings aktinometrische Versuche wieder in Angriff genommen.

Dieselben benutzten zwei Kupferplatten, von denen die eine durch schwaches Erhitzen mit rötlichem Oxydul bedeckt und die andere metallisch blank war. Die erstere wurde bestrahlt, die andere vor dem Licht geschützt, dies geschah dadurch, dass man sie entweder in Pergamentpapier hüllte, oder dicht hinter die oxydierte Platte stellte. Wenn man die erste Kupferplatte so stark erhitzt, dass sie sich mit schwarzem Kupferoxyd übersiebt, so wird sie fast unwirksam. Die nicht dem Licht zugewandte Seite der oxydierten Kupferplatte wird mit Gummilack überzogen. Die angewandte Flüssigkeit war Wasser mit $^1/_{1000}$ Jodkalium. Es kann auch Chlor-, Brom- und Jod-Natrium oder -Kalium zu diesem Versuche verwendet werden.

Im zerstreuten Tageslicht erlangt der Apparat eine EMK von einigen Tausentel Volt; im Sonnenlicht ungefähr $^1/_{10}$ Volt. Schliesst man das Element mit mehreren hundert Ohm, so wächst die EMK etwas. Zum Messen der EMK dient das Reflexionsgalvanometer von Thomson.

Lässt man das Licht der Reihe nach durch verschiedenfarbige Glasplatten fallen, so ändert sich die EMK je nach der Farbe; Rot und Violett wirken am schwächsten, das Maximum der Wirkung wird durch Grünblau, (Wellenlänge 500 Milliontel Millimeter) erzielt. Als Flüssigkeit diente in diesem Falle Chlornatrium. Für Bromnatrium gilt ungefähr dasselbe; dagegen ist bei Anwendung von Jodnatrium die Wirkung schon im Gelbroten ziemlich stark, am stärksten wieder im Grünblau, aber im Violetten so schwach wie bei Anwendung der übrigen Salze.

Die Wirkung wird stärker, wenn man die oxydierte Platte unmittelbar vor dem Gebrauch in eine verdünnte Lösung von Eosin, grünem Malachit u. s. w. und darauf einen Augenblick in destilliertes Wasser stellt. Ist die oxydierte Platte mit einer solchen färbenden Substanz in Berührung gewesen, so ist die Erhöhung der EMK namentlich im Roten und Rotgelben sehr stark, so dass jetzt das fast achtmal grössere Maximum im Rotgelben ($\lambda = 640$ Mill. Millimeter) liegt. Für die Anwendung

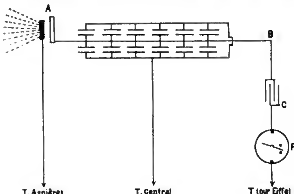


Fig. 4.

der elektrochemischen Aktinometrie in der Telegraphie ist folgender Versuch besonders interessant.

Ein bei *A* (Fig. 1) aufgestelltes Aktinometer war mit einem seiner Pole an den Anfang einer künstlichen Linie 4500 Ohm Widerstand und 142 Mikrofarad Kapazität geschaltet; der andere Pol lag bei »Asnières« an der Erde. Um die Erdströme wirkungslos zu machen,

Aktinometer ist jeder Apparat, welcher fähig ist, strahlende Energie in eine andere Form von Energie umzusetzen.

Becquerel, welcher zwei Platinplatten in eine leitende Flüssigkeit stellte, erhielt einen galvanischen Strom, als er auf die eine Platte Sonnenstrahlen fallen liess.

wurden an das andere Ende *B* der künstlichen Linie Kondensatoren *C* von 27 Mikrofarad Kapazität geschaltet; von da ging die Leitung nach dem Empfänger *R* und weiter beim »Eiffelthurm« in die Erde. Bei dieser Anordnung waren dieselben Bedingungen, wie bei einem unterseeischen Kabel hergestellt, z. B. $^4/_5$ von dem Kabel Marseille-Algier, das 7000 Meter Länge hat. Sobald nun das Aktinometer *A* belichtet wurde, setzte sich der Empfänger *A* in Bewegung, der sofort zur Ruhe kam, wenn die Belichtung aufhörte.

Von dem Aktinometer kann man bei der unterseeischen Telegraphie noch eine andere Anwendung machen; es kann als ein wirkliches und sehr empfindliches Licht-Relais benutzt werden. S.

Elektrolytische Wirkung von Wechselströmen auf Bogenkohlen. F. Bedell und A. C. Crehore. (Electr. World. 1894. 24. 611 u. 613.)

Schon 1892 beobachteten die Verf., dass die beiden Kohlen in einem durch Wechselstrom erzeugten Lichtbogen in manchen Fällen ungleich aufgezehrt wurden, eine Erscheinung, die umso unerwarteter ist, als derselbe Strom und dieselbe Elektrizitätsmenge beide Kohlen durchlief. Zur Erklärung dieser Erscheinung bemerken die Verf. Folgendes. Es ist bekannt, dass in einer mit Gleichstrom gespeisten Lampe der Verbrauch bei beiden Kohlen ein ungleicher ist, trotzdem derselbe Strom und dieselbe Elektrizitätsmenge beide durchläuft. Die positive Kohle wird schneller aufgezehrt, und es möge für dieses Beispiel angenommen sein, dass die positive Kohle zweimal so schnell als die negative aufgezehrt wird. Nimmt man nun an, dass bei den Kohlen A und B, welche durch einen unsymmetrischen Wechselstrom gespeist werden, die Energie des Stromes in aufeinander folgenden Halbperioden nicht gleich ist, sondern grösser ist, wenn A positiv ist. Wenn die Häufigkeit 130 vollständige Perioden pro Sekunde beträgt, dann ist die Dauer einer Periode $^1/_{260}$ Sekunde. Während der ersten $^1/_{260}$ Sekunde, wenn A positiv ist, kann man den Bogen als durch Gleichstrom gespeist ansehen und annehmen, dass A 6 Kohleinheiten verliert. B verliert deshalb während derselben Zeit nur halb so viel, oder 3 Einheiten; während der nächsten $^1/_{260}$ Sekunde wechselt der Strom, und nun wird B positiv. Bei der Annahme, dass diese Halbperiode mit der ersten unsymmetrisch ist, so dass die Energie geringer ist, als während der ersten Halbperiode, wird B natürlich weniger Kohle verlieren, als A vorher verlor. Es sei angenommen, dass B 4 Einheiten verliert. Betrachtet man auch während dieser Halbperiode den Bogen als durch Gleichstrom gespeist, so wird A halb so viel als B, oder 2 Einheiten verlieren. Demnach verliert während der ganzen Periode, oder $^1/_{130}$ Sekunde A $6 + 2 = 8$ Einheiten, während B nur $3 + 4 = 7$ Einheiten verliert und so verliert auch während jeder folgenden Periode A mehr als B.

Es ist demnach, nach Ansicht der Verf., Vorstehendes eine mögliche Erklärung der durch Versuche bekannten Thatsache, dass in vielen Fällen bei Wechselströmen beide Kohlen ungleichmässig aufgezehrt werden.

Diese Frage hat auch eine Bedeutung für die Elektrolyse durch Wechselströme. Den Grund des ungleichen Verbrauches der Kohlen finden die Verf., wie aus Obigem hervorgeht, darin, dass in solchen Fällen die Form der Kurve des Stromes unsymmetrisch ist. Dieselben Verhältnisse würden auch bei der Elektrolyse statthaben. Es folgt daraus, dass unsymmetrische Wechselströme gefährlicher sind, als symmetrische. A.

Herstellung von Berliner Blau mit Hülfe der Elektrolyse. Goebel. (El. Anz. 1895. 3. 45. n. El. Rev. u. Chem. Ztg.)

Das Verfahren beruht darauf, dass gelbes Blutlaugensalz durch ein Ferrosalz, wie Eisenvitriol niedergeschlagen wird. Der entstandene Niederschlag wird in Wasser suspendiert und elektrolysiert. Dem Elektrolyten kann man Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure zusetzen, so dass derselbe 1—20 pCt. an Säuren enthält. Der Inhalt der Anodenabteilung, sowie derjenige der Kathodenabteilung werden gut umgerührt; der Niederschlag selbst wird in unmittelbarer Nähe der Anode eingeführt. Zur Unschädlichmachung des bei der Elektrolyse entstehenden Wasserstoffes dienen Mangansuperoxyd oder organische Nitroverbindungen. Bei zu langer Dauer der Elektrolyse verblasst die blaue Farbe allmählig und geht zum Schlusse in ein dunkles Grün über.

Elektrolytische Darstellung von Japanrot. (L'Electricien 1895. 221. 192.)

Diese Farbe ist ein Lack aus mit Eosin gefärbtem Bleioxyd. Man stellt ihn in ökonomischer Weise durch Elektrolyse einer 10prozentigen Lösung von Natriumacetat mit zwei Bleielektroden, wie bei der Fabrikation von Bleiweiss, dar. In den Elektrolyten giebt man eine Lösung von Eosin. Das entstehende Bleioxyd nimmt den Farbstoff auf und wird durch Dekantieren abgeschieden. Durch Veränderung der Konzentration der wässerigen Eosinlösung erhält man mehr oder weniger dunkle Töne. Das Eosin kann auch durch andere Farben, z. B. Rhodamin, ersetzt werden. Durch Ersetzen des Bleies durch Zink erhält man Zinkoxydlacke. Statt Bleiacetat kann man auch Bleinitrat oder ein Gemisch des letzteren mit Ammoniumnitrat anwenden. F.

Wirkung eines elektrischen Stromes auf geschmolzene Schwefelmetalle. Jules Garnier. (L'Electricien 1895. 216. 107.)

Zur Anstellung der Versuche diente ein Rohr aus feuerfestem Material, welches horizontal in einem Reverberierofen lag und in seine erhitzten Teile die zu elektrolysierende Substanz, eingeschlossen zwischen zwei Elektroden enthielt. Den Strom lieferte eine Gramme'sche Maschine.

Als erstes Versuchsobjekt diente rohes Nickelerz aus Sudburg (Canada). Es wurde hiervon eine Partie in die Mitte des Rohres zwischen zwei Kohlenstifte gebracht; der Zwischenraum zwischen den Kohlenstiften und den Wänden des Rohres wurde mit einem Gemische von Holzkohle und feuerfestem Material ausgefüllt; hierdurch sollte zwar der Zutritt des Sauerstoffes der Luft gehindert, hingegen ein Ausweg für die sich bildenden Gase geschaffen werden.

Als das Metall geschmolzen war, wurde ein Strom von 10 Volt und 23 Ampères durchgeschickt, der nur geringe Schwankungen zeigte, ein Beweis für die grosse Regelmässigkeit in der Leitfähigkeit des geschmolzenen Gemisches. In dem Masse, als die Temperatur allmählich konstant wurde, fiel die Spannung, ein Zeichen, dass das Gemisch seine Natur änderte.

Nach einstündigem Erhitzen und Erkalten wurde die Röhre geöffnet. Die positive Kohle war an ihrem Ende keilförmig geworden, die negative war intakt. Von dem Erze wurden die Teile, welche im Kontakt mit den beiden Elektroden gewesen waren, elektrolysiert.

Analyse 1 ist die des Ausgangsmateriales; 2 u. 3 die der mit der Anode und Kathode in Berührung gewesenen Teile nach dem Versuche, 4 ist das Mittel aus denselben.

	(1)	(2)	(3)	(4)
Schwefel pCte. . . .	21,10	16,60	4,70	10,65
Eisen „ . . .	33,30	35,40	49,10	42,30
Nickel „ . . .	16,30	5,13	19,10	12,14
Kupfer „ . . .	29,00	39,90	26,13	33,02
	99,70	99,20	99,03	98,11

Aus diesen Analysen folgt:

a) Der Schwefel entwich im Verhältnis von 50 % und geht mit dem Kupfer hauptsächlich in die Nähe der Anode.

b) Das Eisen geht in die Nähe der Kathode, wo es sich nach Analyse 4 anzusammeln scheint.
c) Das Nickel vermehrt sich regelmässig sowohl an der Anode wie an der Kathode.
d) Das Kupfer vermindert sich in sehr regelmässigem Verhältnis von der Anode zur Kathode.

Hieraus kann man schliessen:

1. Der mit geschmolzenen bei Luftabschluss vom elektrischen Strom durchflossenen Metallen verbundene Schwefel wird, wenn die Elektroden von Kohle sind, wenigstens an der Anode allmählich frei; er bildet zweifelsohne Schwefelkohlenstoff.

2. In einem Gemische geschmolzener, bei Luftabschluss vom Strome durchflossener Schwefelmetalle bleibt die Leitfähigkeit jederzeit konstant und vermehrt sich nur im Verhältnis des Freiwerdens des Schwefels; die zurückbleibenden Metalle und der Schwefel gruppieren sich unter sich in der Weise, dass jeder senkrecht im Sinne des Stromes geführte Schnitt die nämlich elektrische Leitfähigkeit hat. So behält das Kupfer, ein besserer Leiter, als Eisen oder Nickel, die grösste Menge Schwefel, so dass seine Leitfähigkeit obigem Gesetze entspricht. F.

Galvanische Gravierung. (Metallarbeiter 1895. 13. 99.) Die galvanische Gravierung gewährt gegenüber der Ätzmanier mit Säuren manchen Vorteil; ausser grosser Einfachheit und Bequemlichkeit, die sie bietet, wird durch dieselbe auch das lästige Arbeiten mit Säuren vermieden und es ist ermöglicht, die Gravierung selbst mehr oder weniger tief zu machen, ja sogar auf ein und derselben Platte verschieden tief.

Die Ausführung der galvanischen Gravierung selbst geschieht in der Weise, dass der zu gravierende Gegenstand mit Lack, Stearin oder einem anderen Deckmittel überzogen wird; die zu gravierenden Metallstellen werden blossgelegt und mit Spiritus, Benzin, Salmiakgeist u. s. w. abgebürstet. Der so vorbereitete Gegenstand wird als Anode in das Bad gehängt; als Kathode kann irgend ein beliebiger Stromleiter dienen, eine Metall- oder auch Kohlenplatte. Durch den Strom wird der als Anode eingehängte Gegenstand an den blossgelegten Metallflächen aufgelöst. Als Bad kann jede Galvanoplattierlösung dienen, welche dem zu gravierenden Metalle ent spricht, also für Kupfer ein Kupferbad, für Silber ein Silberbad, oder auch nur eine Cyankaliumlösung ohne jeden Metallzusatz, da für diesen Zweck der Metallgehalt der Lösung gar keine Rolle spielt, oder auch verdünnte Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure; auch Essig- und Citronensäure sind geeignet.

Die galvanische Gravierung könnte wohl in vielen Fällen Anwendung finden; es wäre z. B. eine Guillochierungs-Imitation auf diese Weise praktisch, billig und rationell in der Art ausführbar, dass man mittelst Lithographie mit einer fetten Farbe auf die Metallfläche ein Muster druckt, das als Deckgrund dient und die zu gravierende, die Guillochierung darstellende Zeichnung freilässt; bestreut man die bedruckte Fläche mit pulverisiertem Asphalt, Colophonium oder Siegellack, so wird das Pulver auf der Druckfarbe haften, von den unbedruckten Stellen dagegen sich wegblasen lassen. Erwärmt man geschickt den Gegenstand, um die oben genannten pulverisierten Substanzen zum Schmelzen zu bringen, so werden diese Substanzen nach dem Erkalten einen Deckgrund geben, neben welchem die ungedeckten Metallflächen, von dem elektrolytischen Prozesse angegriffen, das gewünschte Muster vertieft erhalten werden. Ferner wäre die Anfertigung von Platten und Walzen für Zeugdruck, Buntpapierfabrikation, für Pressungen in Papier, Stoffen (Appretur), Leder u. s. w., welche jetzt von Graveuren mit grossen Kosten gemacht werden, mittelst der galvanischen Gravierung nicht sehr schwierig, und dadurch für diese Industrien ohne Zweifel eine weit billigere Beschaffung ihrer Dessin-Platten oder Walzen zu erreichen.

Elektrolytische Darstellung von reinem Nickel und Kobalt. Cl. Winkler. (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1895. 7. 62.)

Verf. benützte die reinen Metalle, welche auf dem Blaufarbenwerke Pfannenstiel nach folgender Methode dargestellt wurden zu Atomgewichtsbestimmungen.

Zur elektrolytischen Nickelabscheidung wurde eine wässrige Lösung reinsten Nickelsulfates mit 32,840 g Metall im Liter benutzt; der damit zubereitete Elektrolyt enthielt 200 ccm Nickelsulfatlösung 30 g Ammoniumsulfat, 50 g Ammoniak (spez. Gew. 0,905) und 250 ccm Wasser. Als Anode diente ein Platinblech, als Kathode ein stark poliertes Nickelblech, jedes 9,7 cm lang und 7,9 cm breit. Die D_{100} betrug 0,5 Ampères. In 30 Stunden wurden 13,13 g reines Nickel, glänzend und weiss mit einem Stiche ins Gelbe erhalten. Das Metall änderte beim Erhitzen im Wasserstoffstrome sein Gewicht nicht, war also oxydfrei und rein.

Zur Kobaltdarstellung wurde durch Erhitzen von Purpureokobaltchlorid mit Schwefelsäure dargestelltes mit Ammoniumsulfat gemengtes Kobaltsulfat benutzt. Die Lösung enthielt 11,640 g Kobalt im Liter. Zusammensetzung des Elektrolyten: 100 ccm Kobaltsulfatlösung, 30 g Ammoniumsulfat, 30 g Ammoniak (0,905 spez. Gew.) und 500 ccm Wasser. Anode und Kathode: beide aus Platinblechen (je 9,4 cm lang und 5,9 cm breit. D_{100} = 0,6 Ampères. Das abgeschiedene Kobalt war auf der dem Platin zugewandten Seite lebhaft glänzend, auf der entgegengesetzten matt und grau; dasselbe erlitt durch Reduktion eines Gehaltes an Kobaltoxydhydrat ($Co_2O_3 + 2H_2O$) einen Gewichtsverlust 0,23 pCt.

Bei Wiederholung des Versuches mit einem Elektrolyten aus 250 ccm Kobaltsulfatlösung, 30 g Ammoniumsulfat, 50 g Ammoniak und 250 ccm Wasser und einem polierten Nickelblech von 9,0 cm Länge und 7,6 cm Breite als Kathode, einem gleich grossen Platinblech als Anode, D_{100} = 0,6 Ampères erfolgten in 30 Stunden 2,90 g Kobalt, die im Wasserstoffstrome 0,15 pCt am Gewicht verloren.

Das im Wasserstoff erhitzte Metall zeigte schönen Glanz mit weisser ins Blauliche stechender Farbe. Oxydbildung steigt mit der Stromstärke. Wegen dieser Oxydbildung kommt der Kobaltbestimmung auf elektrolytischem Wege nicht die absolute Genauigkeit zu, welche man bisher angenommen hat; trotzdem ist diese Methode immer noch als die beste Kobaltbestimmungsmethode anzusehen.

Bei der mit diesen elektrolytisch dargestellten Reinmetallen vorgenommenen Atomgewichtsbestimmung ergab sich das Atomgewicht des Nickels zu 58,7155, das des Kobalts zu 59,3678. Kr.

Die Elektrolyse im Dienste der Zuckerfabrikation. A. Gawalowski. (Oest.-Ung. Ztsch. f. Zuck.-Ind. u. Landw. 23. 970 n. Chem. Ctrbl. 1895. 8. 454.)

Verf. hat mit F. Hönig schon vor Jahren ein elektrolytisches Verfahren ausgearbeitet, mit dem er sehr günstige Erfahrungen machte.

Bei der Elektrolyse werden die Melasse und der Syrup in den Zellen einerseits in ein alkalisch reagierendes, an Kalisalzen reiches Kathion und andererseits in ein Anion getrennt, welches infolge seines Gehaltes an mineralischen und organischen Säuren sauer reagiert. Als praktisches Resultat führt Verf. an, dass eine schlecht osmosierte Melasse, welche auf elektrolytischem Wege gereinigt wurde, nachdem die freien Säuren mittelst Kalk abgestumpft und der überflüssig zugesetzte Kalk aussaturiert worden war, sowie die Albuminoide mittelst Tannin ausgefällt, bezw. das Eisensacharat zerlegt worden war, 25—30 % kristallisationsfähigen Zucker enthielt. Sachverständige Begutachter, welche die Abstammung des Produktes nicht kannten, bezeichneten es als »Grünsyrupqualität.« S.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Seifen-Diaphragma für elektrolytische Zwecke. C. Kellner in Hallein. D. R. P. 79258.

Die Diaphragmen bestehen aus in Platten gegossener Seife (für die Zersetzung von Kochsalz Natronseife, von Chlorkalium Kaliseife), ev. in Verbindung mit einem unterstützenden Gerüst aus einem Material (z. B. Glaswolle, Asbest), das von den auftretenden Zersetzungsprodukten nicht angegriffen wird.

Verfahren zur Herstellung von Dextrinen und Leiogummen unter Beihülfe von Ozon. Firma Carl Pieper in Berlin. D. R. P. 79326.

Um Dextrin und Leiogomme hell, geruchlos und von nicht widerlichem Geschmack zu erhalten, leitet man bei der üblichen Herstellungsweise über die mit Salzsäure versetzte oder auch nur lufttrockene Stärke während des Röstens einen trockenen oder feuchten Ozon- oder Ozonluftstrom. Das Ozon wird in bekannter Weise auf elektrochemischem Wege hergestellt.

Elektrodenplatte für elektrische Sammler mit Schutzdecke zur Verhinderung des Abfallens der wirksamen Masse. Dr. Jakob Wershoven in Neumühl-Hamborn. D. R. P. 79855.

Verfahren zur Herstellung einer Schutzdecke für gitterförmige (rillenförmige) oder mit Durchbrechungen versehene Elektrodenplatten für elektrische Sammler, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den einzelnen Gitterstäben nach Einbringung der Füllmasse auf galvanischem Wege Metall niedergeschlagen wird, welcher Niederschlag später verdichtet werden kann, zum Zweck, mittels dieser Schutzdecke die Füllmasse und die Gitterstäbe metallisch zu verbinden und so ein Herausfallen der Füllmasse zu verhindern und die Ausführung des gekennzeichneten Verfahrens in der Weise, dass die genannte Platte zwischen zwei Bleiplatten in einer alkalischen Lösung, z. B. Ätzkali oder Ätznatron, durch den elektrischen Strom, nachdem die Füllung, z. B. Blei, in den Gitterplatten angeordnet ist, mit einem galvanischem Überzug von Blei versehen wird.

Reinigung von Zinksalzlösungen auf elektrolytischem Wege. P. C. Choate. D. R. P. 80032.

Das Verfahren beruht darauf, dass zum Zwecke der Herstellung einer reinen Zinklösung, die in einer unreinen Lösung von Zinksalzen befindlichen Verunreinigungen durch den elektrischen Strom ausgefällt werden. Die Säure, welche hierdurch frei wird, wird mittels oxydierten Zinkrauches neutralisiert, der von seinen löslichen ausfällbaren Verunreinigungen vorher befreit wurde. Zur Darstellung dieses Zinkrauches kann irgend ein bekanntes Verfahren dienen, ebenso zur Herstellung der unreinen Zinklösung.

Diese Zinklösung wird in einem Gefässe von dem Strome durchflossen, der von einer passenden Elektrizitätsquelle erzeugt wird. Hierbei muss die Stromdichte bei der Reinigung der Lösung mindestens eben so gross sein, eher sogar noch etwas grösser, als die Dichte des später zum Niederschlagen des reinen Zinkes zur Verwendung kommenden Stromes. Von den Verunreinigungen wird ein Teil auf der Kathode niedergeschlagen, während ein anderer Teil durch die Wirkung des Stromes und Sekundärreaktionen im Bade zur Ausfällung gelangt. Die hierdurch frei gewordene Säure würde wieder auflösend wirken und wird deshalb mit Hilfe von oxydiertem Zinkrauch neutralisiert, was entweder durch direkte Einführung genügender Mengen des Rauches in das Bad geschieht, oder dadurch, dass die an die Badoberfläche steigende Säure in ein besonderes Gefäss abgezogen und in diesem mit dem Rauche neutralisiert und dann in das Fällungsgefäss zurückgebracht wird. Die Einwirkung des Stromes soll genügend lange dauern, um alle Verunreinigungen zu entfernen; nach dem Absetzen derselben wird die reine Zinklösung abgesogen.

Das Verfahren hat den Vorteil, dass durch dasselbe aus einer unreinen Zinklösung eine Zinklösung von solcher Beschaffenheit dargestellt werden kann, dass aus derselben durch Elektrolyse ein für gewerbliche Zwecke geeignetes reines Zink niedergeschlagen werden kann, und zwar dadurch, dass die Neutralisation der im Bade frei werdenden Säure ohne Einführung zusätzlicher Verunreinigung durch Anwendung des oxydierten Zinkrauches geschieht. Aus einer solchen Lösung kann das Zink auf dem Wege der Elektrolyse mittelst einer unlöslichen Anode, z. B. Kohle, und einer Kathode aus Zink und Kupfer ausgefällt werden und der Betrieb in der Weise zu einem kontinuierlichen gestaltet werden, dass eine Regeneration der Lösung durch Neutralisieren oder Abstumpfung der im Bade frei werdenden Säure mit dem von löslichen fällbaren Unreinigkeiten befreiten oxydierten Zinkstaube immer wieder vorgenommen wird.

Verfahren zur Herstellung von Elektroden für elektrische Sammler. Hermann Heinze in Berlin. D. R. P. 80201.

Dieses Verfahren zur Herstellung von Elektroden für elektrische Sammler besteht darin, dass aus Bleioxyd-Buttersäureester gebildete Elektroden der Wirkung des elektrischen Stromes in Gegenwart von Schwefelsäure oder in Gegenwart von Mangansulfat oder Mangandioxyd enthaltender Schwefelsäure ausgesetzt werden.

Verfahren zur Herstellung von Elektroden für elektrische Kraftsammler. Akkumulatoren-Werke Hirschwald, Schäfer & Heinemann in Berlin. D.R.P. 80420.

Dieses Verfahren zur Herstellung von dichten Elektroden für elektrische Kraftsammler und Apparate besteht darin, dass aus reinem Bleiglycerat mit oder ohne Anwendung leitender Träger gebildete Elektroden passender Gestalt der oxydierenden Wirkung des elektrischen Stromes bei Anwesenheit von Kaliumpermangat und Schwefelsäure ausgesetzt werden.

Verfahren zur Herstellung von Blei-Elektroden mit gewebtem, gewirktem oder in ähnlicher Weise hergestelltem Träger aus nicht leitendem Stoff. Robert Jakob Gülcher in Charlottenburg. D.R.P. 80527.

Verfahren zur Herstellung von Blei-Elektroden mit gewebtem, gewirktem oder in ähnlicher Weise hergestelltem Träger aus nicht leitendem und gegen die elektrolytische Flüssigkeit widerstandsfähigem Stoff, darin bestehend, dass der als Träger dienende Stoff mit einer konzentrierten Lösung von essigsaurem Blei getränkt und dann in ein Bad von verdünnter Schwefelsäure gebracht wird, worauf das hierdurch gebildete Bleisulfat zu Bleischwamm reduziert wird.

Verfahren zum Aufschliessen von Antimon, Zinn- oder Arsenhaltigen Erzen auf trockenem Wege. M. G. Bachimont. D. R. P. 80225.

Die Aufschliessung geschieht durch Erhitzen mit Chlormetall, insbesondere Eisenchlorür, und Ausfällung der gelösten Erzmetalle mittelst des Aufschliessungsmetalles nach der Kondensation der beim Erhitzen gebildeten Dämpfe. Da basische Chloride der Erzmetalle durch das Aufschliessungsmetall nicht direkt auszufällen wären, muss die Bildung derselben vermieden werden. Dies geschieht durch Aufschliessung der Erze auf trockenem Wege und unter Luftabschluss und Kondensation der luftfreien Dämpfe in einer Lösung des Metallchlorides, das zur Aufschliessung verwendet wurde. Durch das Aufschliessungsmetall findet keine ganz vollständige Ausfällung des Zinnes statt, weshalb es empfehlenswert ist, das nach Ausfällung des Antimons und

Arsens und der im Erz enthaltenen Metalle durch Eisen, in Lösung befindliche Zinn durch Elektrolyse zu gewinnen. Dadurch, dass man zur Ausfällung der Erzmetalle Weissblechabfälle verwendet, wird das in ihnen enthaltene Zinn als Nebenprodukt gewonnen.

Berechnete Mengen des gepulverten Erzes und trockenen Eisenchlorürs werden nach dem Mischen in geschlossenen Behältern erhitzt, und die gebildeten Erzmetallchloride unter Luftabschluss abdestilliert und in eine Eisenchlorürlösung kondensiert. Aus dieser Lösung der Chloride in Eisenchlorür werden die Erzmetalle durch Eisen ausgefällt. Enthält die Lösung Zinn, welches sich auf dem Eisen nicht niederschlagen würde, so wird dieselbe unter Verwendung eiserner Anoden dem elektrischen Strome unterworfen, wobei sich an der Kathode Zinn ausscheidet, während entsprechend das Eisen der Anode zu Eisenchlorür gelöst wird. Durch Herstellen der Anode aus Weissblechabfällen wird zugleich das Zinn dieser gewonnen. Die nach Ausfällen der Erze verbleibende Mutterlauge wird zur Trockene eingedampft und der aus Eisenchlorür bestehende Rückstand von neuem nach derselben Methode verwendet.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Dr. Ludwig Beck, Die Geschichte des Eisens in technischer und kulturgeschichtlicher Beziehung. 2. Abteilung. Vom Mittelalter bis zur neuesten Zeit. Mit eingedruckten Abbildungen. 1. Teil. Das 16. und 17. Jahrhundert. Lieferung 1—6. Braunschweig, Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. (Preis der Lieferung 5 Mk.)

Im vierten Hefte dieser Zeitschrift konnten wir über die 5. Lieferung der 2. Abteilung dieses prächtigen Werkes referieren; nachdem uns nun von der 2. Abteilung die Lieferungen 1—6 vorliegen, können wir unser damaliges Urteil vollkommen aufrecht erhalten, ja wir müssen anerkennen, dass die Grossartigkeit der Anlage, die geistvolle eindringende Schilderung und der reiche Inhalt dieses Werkes unübertroffen dastehen. Es ist uns deshalb eine liebe Aufgabe, den Lesern dieser Zeitschrift eine Schilderung des in den bis jetzt vorliegenden Lieferungen vorhandenen Materials zu bringen.

Nach einer allgemeinen geschichtlichen Einleitung, welche die Zeit des sechzehnten Jahrhunderts zum Gegenstand hat, mit der die 2. Abteilung beginnt, und die besonders bemerkenswert ist durch die Mitteilung des Liedes über die Eisentechnik von Nicolaus Bourbon (1517), macht uns Verfasser mit den für die Geschichte des Eisens wichtigen Schriftstellern der damaligen Zeit bekannt. Der hervorragendste derselben, dessen Werke die wichtigste Quelle der Erkenntnis der Gebildeten während der folgenden Jahrhunderte bleiben, ist Georg Agricola, mit Recht der Vater der Metallurgie genannt. Aus dessen Werken teilt Verfasser alles auf das Eisen bezügliche wörtlich nach dem lateinischen Originaltext mit, woraus man mit Erstaunen die Gründlichkeit und Klarheit der Darstellung entnehmen kann, welche die Werke dieses grossen Mannes auszeichnen. Was Agricola den Deutschen, das war den Völkern romanischer Zunge der Italiener Vanoccio Biringuccio. Auch von seinem Werk Pyrotechnia erfahren wir das Wichtigste das Eisen betreffende, Mitteilungen, die vielfach mannigfaltiger und ausführlicher sind, als die, welche sich in Agricolas Werke De re metallica finden. Auch der weitern Schriftsteller dieser Periode, die sich jedoch meistens der Werke Agricola's und Biringuccio's bedienten, ist noch kurz gedacht, so des Christoph Enreluir, Lazarus Erker,des Pfarrers von Joachimsthal Mathesius, dessen Lebensgeschichte prächtig geschildert ist.

Im nun folgenden allgemeinen Teil handelt der Verfasser über das Eisen, Eisenerze, Probieren der Erze und Aufarbeiten derselben in ausführlichster und anschaulichster Weise ab. Er beschreibt die Theorien und Ansichten, die sich die damaligen Metallurgen über das Eisen und seine Eigenschaften gemacht haben, und erläutert sodann die Art und Weise der Verarbeitung der Eisenerze, die Darstellung und Verwendung der Brennmaterialien für das Ausschmelzen, die Öfen, in denen das Eisen gewonnen wurde, die Maschinen, die für den Schmelzbetrieb und zur Krafterzeugung dienten, ganz an der Hand der Schriften jener Periode. Dabei verhelfen eine Reihe von Abbildungen von geschichtlichem Werte, welche überhaupt das ganze Werk aufs prächtigste zieren, zu besonders erhöhter Anschaulichkeit.

Ein weiteres Kapitel behandelt das Ausschmelzen der Eisenerze, der dazu nötigen Öfen und sonstigen Hilfsmittel unter besonderer Berücksichtigung der in den einzelnen Ländern in Anwendung stehenden Verfahren. Der nun folgende Abschnitt betrifft die Verarbeitung des in den Hohöfen gewonnenen Roheisens und die Stahlbereitung. Die in jener Periode erfolgte Einführung der Hohöfen hatte die Gewinnung geschmolzenen Eisens, des Roheisens, eigentlich gegen den Willen der Eisenschmelzer zur Folge, aber damit war die Eisengiesserei ermöglicht, die man lange erstrebt hatte. Bald hatte man genügende Erfahrung in der Behandlung des geschmolzenen Roheisens und die Formkunst entwickelte sich bald zu höchster Blüte. Sowohl zur Herstellung von allerlei Gebrauchsgegenständen, als auch vornehmlich zum Geschützguss lieh sie ihre wertvollen Dienste. Es ist ein prächtiges Kapitel, in dem uns all dies geschildert ist und eine Reihe wertvoller Abbildungen erhöht nur mehr den Reiz. Ebenso ausführlich und vorzüglich sind die Beschreibung der Feuerwaffen und der Waffenschmiedekunst im 16. Jahrhundert behandelt, hier haben wir eine ganze, höchst interessante Geschichte der nachmittelalterlichen Kriegsmittel vor uns. Aber auch die Herstellung von Geräten des Friedens erfuhr durch die mächtig sich entwickelnde Eisenindustrie eine gewaltige Anregung und die kunstsinnige Zeit erstrebte besonders die Verwertung der Bildsamkeit des Eisens in der Kunstschmiederei. Anschliessend daran ist die Ausbildung der Schlosserei, dann die Industrie der Zain-Nagel und Blechschmieden, der Draht- und Nadelfabrikation beschrieben.

Förderlich für die Eisenfabrikation und wieder gefördert durch diese war die fortschreitende Entwicklung des Maschinenwesens. Hauptsächlich wurde die bewegende Kraft des Wassers ausgenützt, daneben in grösserem Umfange Tier- und Menschenkraft, aber auch die treibende Kraft des Wasserdampfes suchte man zur Verwertung zu bringen. Über den in dieser Epoche allerdings weniger bedeutenden Einfluss der Chemie auf die Entwicklung der Eisenindustrie erfahren wir ebenfalls das Interessanteste. Die nächsten Kapitel endlich handeln über die schon vom kulturgeschichtlichen Standpunkt wichtigen Verhältnisse des Bergbaues, der Bergordnungen, Bergmannsgebräuche, der Waldwirtschaft und Waldordnungen, der Zünfte der Eisenarbeiter, dann auch besonders über den Eisenhandel und die deutsche Hansa.

Der nun folgende besondere Teil bringt die Geschiehe des Eisens in den einzelnen Ländern Deutschlands und beginnt dieselbe mit den wichtigsten Eisenländern Steiermark, Kärnten, Krain, Tirol. Es folgen Österreich, Böhmen, Mähren, Bayern, Württemberg, Baden, die Schweiz, Rheinpfalz, Nassau, Hessen und die anderen deutschen Gebiete. Das Material, vorzüglich aus Urkunden geschöpft, fliesst hier so mächtig, dass wir uns auf den allgemeinen Hinweis auf die treffliche Bearbeitung des Vorhandenen beschränken müssen. Über die Geschichte des Eisens in den ausserdeutschen Ländern wird noch ausführlicher abgehandelt, in den Abschnitten

Belgien und Lothringen, Italien, Spanien und Frankreich, England, Schweden und Norwegen und Russland.

Die letzterschienene 6. Lieferung bringt auch den Anfang der Geschichte des Eisens im 17. Jahrhundert. In analoger Einteilung, wie wir es bei der Besprechung über das 16. Jahrhundert schon mitgeteilt, ist auch hier das Wissenswerte dieser Zeit geschildert. Besonders lehrreich ist das Kapitel über die Dampfmaschinen, das uns mit einer Reihe der merkwürdigsten Erfindungen bekannt macht. Der allgemeine Teil ist in dieser Lieferung zu Ende geführt, vom besonderen Teil ist die Geschichte des Eisens in Steiermark und Kärnten bereits mitgeteilt.

Diese kurze Übersicht kann wohl einen Begriff über die staunenswerte Reichhaltigkeit des vorliegenden Werkes geben, aber sie soll auch jeden Freund der Wissenschaft dazu veranlassen, das Studium dieses hochbedeutsamen Werkes aufzunehmen, woraus ihm nicht nur höchster Genuss, sondern ebenso sehr beste Förderung seiner Kenntnisse erblühen wird.

Die Fortschritte der Physik im Jahre 1893. Dargestellt von der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin. 49. Jahrgang. I. Abteilung: Physik der Materie. Redigiert von Richard Börnstein. Braunschweig. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn 1895. (Preis 20 Mk.)

Die vorliegende I. Abteilung des 49. Jahrganges der von der Physikalischen Gesellschaft in Berlin herausgegebenen Jahrbücher über die Fortschritte der Physik bringt in kurzen Referaten das Wichtigere der im Jahre 1893 erschienenen Abhandlungen und Arbeiten auf dem Gebiete der Physik der Materie nebst einer grossen Reihe von Literaturangaben. Über die anerkannt vorzügliche Bearbeitung dieser Jahresübersichten, welche für den Physiker geradezu unentbehrlich geworden sind, brauchen wir weiter kein Wort zu verlieren. In ihrer Kürze und Trefflichkeit aber sind sie auch aufs beste geeignet, dem Chemiker und spez. dem Elektrochemiker die notwendige und wünschenswerte Fühlung mit dem seinem speziellen Fach zunächstliegenden Gebiete der Physik auf die einfachste und richtigste Weise zu vermitteln.

Von dem reichen, sorgfältig gesichteten Inhalt dieses Bandes erscheinen für den Chemiker besonders wertvoll die Kapitel: Mass und Messen, Apparate für Laboratorium und Unterricht, Dichte, Physikalische Chemie, Krystallographie, Hydromechanik, Capillarität, Lösungen, Diffusion, Absorption etc.

Die Elektrizität im Dienste der chemischen Industrie. Rede gehalten zur Feier des Geburtsfestes Seiner Majestät des Königs an der technischen Hochschule Stuttgart von Prof. Dr. Häussermann. Stuttgart. Verlag von Konrad Wittwer.

Es ist jedem Chemiker und Techniker nur anzuraten, sich die Lektüre dieser Rede zu verschaffen, welche in kurzen Zügen einen Überblick über die Geschichte der Elektrochemie, ihre Erfolge und ihre fortschreitende Entwicklung in allgemeinverständlicher Form bringt.

ALLGEMEINES.

Vorlesungen über theoretische und praktische Elektrochemie an den deutschen technischen Hochschulen im Sommersemester 1895.

Aachen.
Prof. Dr. Classen. Praktische Arbeiten im elektrochem. Laboratorium. Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

Berlin-Charlottenburg.
Prof. Dr. von Knorre. Praktische Arbeiten im elektrochemischen Laboratorium, an 4 Tagen der Woche (unter Mitwirkung der Herren Professoren Rüdorff und Slaby).
Ders. Angewandte Elektrochemie II (Galvanoplastik und Galvanostegie) 2 St.
Ders. Angewandte Elektrochemie III (Quantitative Analyse durch Elektrolyse) 2 St.
Prof. Dr. Fr. Vogel. Einrichtungen für elektrolytische Prozesse 2 St.

Braunschweig.
Prof. W. Peukert. Elektrochemie 2 St.

Darmstadt.
Prof. Dr. Dieffenbach. Elektrochemie 2 St.
Ders. Elektrochemisches Praktikum.

Hannover.
Prof. Dr. Heim. Grundzüge der technischen Elektrolyse 3 St.
Ders. Elektrolytische Übungen 4 St.

Karlsruhe.
Prof. Dr. Meidinger. Elektrotechnik II (Blitzableiter, Galvanoplastik, Telegraphie) 2 St.

München.
Prof. Dr. v. Miller. Praktikum im elektrochemischen Laboratorium täglich. Colloquium im Anschluss an das Praktikum, gehalten von Herrn Assistenten Hofer.

Stuttgart.
Prof. Dr. Häussermann. Elektrochemie 1—2 St.

Glätten und Polieren von Metallen auf elektrischem Wege. Wie das „E. E.“ schreibt, kann man nach Huber eine Metallfläche glätten und polieren, indem man den molekularen Zusammenhang der Oberflächenschicht zerstört. Dazu wird das Metallstück als Anode in einem Elektrolyt benützt, welche eine das Metall angreifende Eigenschaft besitzt, dabei aber dasselbe als unlösliche oder nur wenig lösliche Verbindung umwandelt. Hierauf wird der Strom umgekehrt und das Metall im schwammartigen Zustande wieder reduziert. Die Metallfläche ist alsdann glatt und kann mit leichter Mühe blank poliert werden. Für Zinn besteht die Flüssigkeit aus einer Lösung von 5% Fluorammonium. Für Zink und Blei wird eine Lösung von 5 Teilen Jodkalium in 150 Teilen Wasser benützt. Für Blei soll auch eine Lösung von 1 Teil Chlorkalium, 10 Teilen Ammoniumsulfat, 20 Teilen Schwefelsäure und 100 Teilen Wasser gute Dienste thun. Für Eisen wird eine schwache Lösung von 0,5 Fluornatrium benützt. Durch derartige Beizen werden die Metalle viel weniger stark und daher auch viel gleichmässiger angegriffen als durch blosse Säuren.

Ein Gegengift gegen Blausäure. Bei der vielfachen Anwendung blausäure-haltiger Lösungen in elektrolytischen Betrieben dürfte folgende Mitteilung der „Revue universelle n. Scientific American“ von Interesse sein.

Dr. Johann Antal hat gefunden, dass das Kobaltnitrat das wirksamste Gegengift gegen Cyankalium ist. Verschiedene von ihm zuerst an Tieren, dann an vierzig Personen, welche thatsächlich mehr oder minder grosse Mengen dieses Giftes zu sich genommen hatten, angestellte Versuche haben alle die besten Resultate ergeben. Das Verfahren besteht in einer subkutanen Injektion von 20 bis 30 ccm einer 0,5 prozentigen Nitratlösung, sowie im Trinken dieser Lösung, wenn nötig durch Eingiessung mittelst einer Sonde, im Falle der Kranke nicht im Stande ist, zu schlingen.

Wie die Zeitschrift „Farmand" (1895. 11. 199) mitteilt, wurde von dem Herrn H. Cappelens Enke unter der Firma „Gjemso elektrolytiske fabrik" zu Gjemso Kloster eine elektrochemische Fabrik zur Herstellung von Bleichpulver und kaustischer Soda errichtet, welche durch einen Teil der Kraft des Skien-Wasserfalls betrieben wird und in welcher als Elektrolyten Salzlösungen, welche zum Teil aus dem Seewasser des Fjords bestehen, benützt werden.

Elektrolytische Gewinnung des Zinkes. Die Gewerkschaften Sicilia und Siegena haben, wie Paul Speyer in seinem Berichte vom Zinkmarkte pro Februar mitteilt, in Duisburg eine Hütte errichtet und soll daselbst die Gewinnung des Metalls mittelst elektrischen Schmelzverfahrens direkt aus den Erzen ohne Aufbereitung im Grossen erfolgen. Die schlesische Aktien-Gesellschaft für Bergbau und Zinkhüttenbetrieb führte die elektrolytische Zinkgewinnung nach dem Patent Nahnsen bereits im Jahre 1893 ein, doch handelte es sich dabei nur um die Erzeugung kleiner Quantitäten, da die Herstellungskosten sich wesentlich teurer als bei dem gewöhnlichen Prozesse kalkulieren. Allerdings wird bei der erreichten Reinheit des Metalls — 99·98 Zink und nur 0·01 bis 0·03 Blei — ein erhöhterer Preis erzielt, doch ist der Bedarf für jene Industrien, welche die erhöhtere Notiz bewilligen können, zu gering, um daraufhin die Darstellung im Grossen zu begründen. („Öst. Z. f. Berg- u. H.")

Neues Akkumulatoren-Gefäss. Das Muskauer Hohlglas-Huttenwerk Raetsch & Comp. in Muskau O.-L. fertigt ein Akkumulatoren-Gefäss an, welches mit einer durch Gummipfropfen verschliessbaren Ausflussöffnung versehen ist, um die bekanntlich bei allen Akkumulatoren abfallende Masse mit Leichtigkeit entfernen zu können. Ausser dem Vorteil, dass die abfallende Masse sich nicht mehr ansammeln und Kurzschluss verursachen kann, bietet diese an und für sich höchst einfache und längst bekannte Konstruktion den weiteren Vorzug, dass die Gläser niedriger als bisher sind und daher mehr Gefässe über einander gestellt werden können, wodurch wesentlich an Raum gespart wird. Der Gebrauchsmusterschutz ist erteilt worden.

Die Verkupferung der Schiffsrümpfe durch Elektrizität. Die Vorteile des Kupferfutters zum Schutz der Schiffsrümpfe gegen den Angriff von Seepflanzen und Muscheln sind bekannt. Nach dem Chef des Marine-Konstruktionsbureaus der Vereinigten Staaten erzeugt das leicht vom Meerwasser angegriffene Kupfer Grünspan, welcher infolge seiner geringen Adhäsion an dem Metall sich leicht von demselben loslöst, sei es durch Einfluss der Wellen, sei es durch die Bewegung des Schiffes selbst und alle durch Tiere oder Pflanzen gebildeten Ansammlungen fortführt; daber hält sich auf diese Weise die Oberfläche in Berührung mit der Flüssigkeit stets glatt und sauber. Trotz der Fortdauer dieser Ätzung erkannte man, dass das Kupfer in 14 Jahren nur ein Drittel seiner Stärke verliert.

Nach den amerikanischen Journalen wandte man in den Vereinigten Staaten zum erstenmal das elektrolytische Verfahren zur doppelten Verkleidung der Schiffe an. Nach der „Revue industrielle" besteht dieses Th. S. Cran patentirte und von der Ship Copper Plating-Co. in Newart benutzte Verfahren darin, auf dem Rumpf einen elektrolytischen Niederschlag zu bilden, indem man Bänder anwendet, deren Ränder sich allmählich derart bedecken, dass man jede Fuge und Auflösung des Zusammenhangs vermeidet. Die Operation erfolgt mittelst rechteckiger Kufen, welche oben offen sind und sich durch eine trockene Fuge auf die zu verkupfernde Wand stützen. Die Kufenwände sind ziemlich biegsam, um der mittleren Krümmung zu folgen und besondere Gefässe sind für den Kiel, den Hinterteil des Schiffes und die Stenerverkleidung eingerichtet. Die Erfahrungen haben gezeigt, dass das so niedergeschlagene Kupfer den Rumpf vorzüglich bedeckt und so gut an den Stahl haftet, dass es von ihm entfernt werden kann, ohne dass derselbe selbst verdorben wird.

In Bezug auf die Kosten und der Zeit hat man berechnet, dass eine Anzahl Kufen von 1,20 m × 3 m 70 Stunden lang aufgestellt und in Betrieb gesetzt werden können, wobei sie 6,5 PS. pro Kufe absorbieren. Für ein Schiff von 120 m Länge könnte man auf jeder Bordseite 60 Kufen in 3 Reihen hintereinandergeschaltet benutzen und 390 PS. anwenden, das sind im Ganzen 120 Kufen und 780 PS., zum Preise von 750 Frcs. pro Tag. Ein Schiff von 6 m Tiefgang kann bis zur Wasserlinie in 8—9 Tagen auf einer Oberfläche von 2500 qm verkupfert werden und etwa 25 t Kupfer aufnehmen.

Nach diesen Angaben betragen mit Kupfer zu 1,32 Frcs. per Kilo die Ausgaben 7500 Frcs. für die motorische Kraft und 32,500 Frcs. für das Metall, das sind im Ganzen 40,000 Frcs.

Diese Zahlen scheinen nach Ph. Delahaye etwas ungenau, es müssen daher neue Versuche gemacht werden, um den Enderfolg dieses Verfahrens festzustellen. (Elektrot. Rdsch. 1895. 14.)

Das Technikum Mittweida zählte im 28. Schuljahre 1606 Besucher.

Durch den Neubau des elektrotechnischen Institutes, welches eine grössere Zahl Hörsäle, Laboratorien, Sammlungs-, Werkstatt- und Maschinenräume enthält und mit allen erforderlichen Normal-Instrumenten, Messapparaten, Dynamomaschinen und Elektromotoren ausgestattet ist, ist es möglich geworden, den Unterricht in der Elektrotechnik erheblich zu erweitern und den Bedürfnissen der Praxis vollständig anzupassen.

Nähere Auskunft über das Ziel und Wesen der verschiedenen Lehrpläne, die Ausbildung in der Elektrotechnik u. s. w. giebt das Programm, welches nebst Jahres-Bericht unentgeltlich von dem Sekretariat des Technikum Mittweida abgegeben wird.

Wie wir erfahren, hat die Firma „F. Crull & Co." in Wismar, Eisengiesserei und Maschinenfabrik, die alleinige Licenz zur Ausführung der Oppermann'schen Patente auf „Elektrolyt. Verf. zur Herstellung reinen und keimfreien Trinkwassers" und „Einrichtung zur Ausführung des elektrolyt. Verf." übernommen.

Die Licenzfirma soll beabsichtigen, nach bereits erfolgtem Abschluss umfangreicher praktischer Versuche und zahlreicher Anwendungen bei den verschiedenartigsten Trink-, Gebrauchs-, Schmutz- und Abwässern, welche an der praktischen Anwendbarkeit und an dem hohen Werte keinerlei Zweifel bestehen lassen konnten, in der nächsten Zeit mit dem Versand von Prospekten, der Errichtung von Niederlagen, Aufstellung von Modellapparaten in geeigneten öffentlichen Anstalten, mit der Beschickung von Ausstellungen und dergl. mehr zu beginnen und zwar im grössten Stile, so dass die Neuheit baldigst in allen interessierten Kreisen bekannt werden dürfte. — Voraussichtlich werden vorerst jedoch nur 2 Apparattypen für stationären Betrieb, aber in mehreren verschiedenen Grössen hergestellt und in den Verkehr gebracht werden. Später werden wohl weitere Typen folgen, nämlich solche zum Gebrauch bei ambulantem Betriebe, und zuletzt werden auch besondere Einrichtungen zur Klärung und zur Desinfektion von Schmutz-, Ab- und Kloakenwässern in den mannigfachsten Formen und mit zahlreichen Unterschieden von der Firma dem praktischen Gebrauche zugeführt werden.

PATENT-ÜBERSICHT.

Deutsche Patente.

Anmeldungen.

(Deutscher Reichsanzeiger vom 18. März bis 16. April 1895.)

Kl. 8. G. 8916. Apparat zum Kochen, Färben, Bleichen, Imprägnieren von Textilstoffen unter Anwendung von Elektrizität. — Fr. Gebauer in Charlottenburg. — Vom 2. Mai 1894.

Kl. 21. B. 16048. Elektrodenplatte für Planté-Sammler. — George René Blot in Paris. — Vom 23. April 1894.

Kl. 21. M. 9873. Ampère- und Voltmesser. — C. L. R. E. Menges in Haag. — Vom 9. Juni 1893.

Kl. 21. S. 7923. Doppelpoliger Sicherheitsschalter. — Philipp Seubel in Berlin NW., Spenerstr. 33, pt. — Vom 19. April 1894.

Kl. 21. L. 8924. Verfahren zur Herstellung von Elektrodenplatten für elektrische Sammler. — Carl Luckow, Köln-Deutz, Düppelstr. 13. — Vom 7. Juni 1894.

Kl. 21. V. 2263. Abschmelzvorrichtung für elektrische Anlagen. — Ansbert E. Vorreiter und Dr. Eugen Müllendorff in Berlin S., Luisenufer 52. — Vom 7. September 1894.

Kl. 21. W. 9798. Polarisiertes Relais. — Otto Wendland in Berlin SW., Leipsigerstr. 51. — Vom 15. Febr. 1894.

Kl. 40. D. 6758. Vorrichtung zur ununterbrochenen elektrolytischen Verarbeitung von Legierungen und Erzen; Zusatz zum Patent No. 68990. — Dr. Adolf Dietsel in Pforzheim. — Vom 12. Februar 1895.

Kl. 40. G. 9301. Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Aluminiumverbindungen auf schmelzflüssigem Wege. — Frank A. Gooch, Newhaven, und Leonard Waldo, Bridgeport, Connect., V. St. A. — Vom 23. Oktober 1894.

Kl. 40. O. 2226. Vorrichtung zur Gewinnung von Metallen auf elektrolytischem Wege. — Thomas T. Oliver, Chicago. — Vom 24. Dezember 1894.

Kl. 48. E. 4442. Verfahren zur Vorbereitung von Metallplatten zur elektrolytischen Herstellung von Metallpapier. — Carl Endruweit in Berlin N., Tegelerstrasse 15. — Vom 24. Januar 1895.

Kl. 49. P. 7317. Verfahren zum Härten von Sägeblättern auf elektrischem Wege. — John Platt, Cleckheaton, Yorkshire, Engl. — Vom 29. Januar 1895.

Kl. 75. W. 10 532. Verfahren zur Darstellung von konzentrierter Schwefelsäure durch Elektrolyse wässriger Schwefligsäurelösung. — Dr. Leonhard Wacker in München. — Vom 13. Dezember 1894.

Kl. 75. W. 10 591. Verfahren zur Darstellung von konzentrierter Schwefelsäure durch Elektrolyse wässriger Schwefligsäurelösung; Zusatz zur Anmeldung W. 10 532. — Dr. Leonhard Wacker in München. — Vom 7. Januar 1895.

Erteilungen.

Kl. 12. No. 80944. Verfahren und Apparat zur Darstellung der Doppelsulfide des Aluminiums bezw. Magnesiums mit den Alkalien oder Erdalkalien bezw. zur Elektrolyse der Doppelsulfide. — M. M. Jaennigen in Mödling bei Wien. — Vom 5. Januar 1894 ab.

Kl. 21. No. 81033. Aufbau von elektrischen Sammlern. — E. P. Usber, South Street, Grafton, City Worcester, Mass. V. St. A. — Vom 21. November 1893 ab.

Kl. 21. No. 81080. Elektrischer Sammler mit Antimon oder dessen Salzen als wirksamer Masse. — P. J. G. G. Darriens in Paris. — Vom 3. Januar 1894 ab.

Kl. 21. No. 81 310. Elektrizitätszähler für Wechselstrom. — J. F. Kelly und W. Stanley, Pittsfield, Grfsch. Berkshire Connect. — Vom 3. Juli 1894 ab.

Kl. 21. No. 81 332. Galvanisches Element mit geringem innerem Widerstand. — Wwe. M. L. M. Hellesen, geb. v. Barnekow in Kopenhagen. — Vom 13. Juli 1893 ab.

Kl. 23. No. 80935. Verfahren der Reinigung von Oelen und Fetten mit Hilfe des elektrischen Stromes. — F. B. Aspinall, 13 Blessington Road, Lee, R. W. Hoar, 30 Thomas Street, Burdett Road, Limehouse, und G. H. Wise, 12 Junction Terrace, Hume Street, Hull, Engl. — Vom 28. August 1894 ab.

Kl. 40. No. 81 225. Elektrolytisches Verfahren zur Darstellung von reinem Chrom und Mangan und deren Legierungen. — Firma Friedr. Krupp in Essen. — Vom 1. Juni 1893 ab.

Versagung.

Kl. 21. No. 3227. Kohlenstab für elektrische Bogenlampen. — Vom 29. Oktober 1894.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21. No. 36917. Ein- und Ausschalt-Kontakt für Taschen-Akkumulatoren mit durch federnde Leitungsstreifen festgehaltenen Kontaktriegel. — Albert Zitswits in Berlin N., Brunnenstr. 98. — Vom 12. Februar 1895. — Z. 527.

Kl. 21. No. 36985. Elektromotor mit dicht an die Zähne des Sternankers herangeführten Polen. — A. E. Vorreiter und Dr. E. Müllendorf in Berlin S., Boeckhstr. 48. — Vom 26. Januar 1895. — V. 599.

Kl. 21. No. 37 205. Elektromotor mit wegnehmbarem eisernen Pol-Verbindungsstück zur Herstellung eines magnetischen Kurzschlusses. — A. E. Vorreiter und Dr. E. Müllendorf in Berlin S., Boeckhstr. 48 — Vom 28. Januar 1895. — V. 602.

Kl. 21. No. 37 208. Galvanisches Element mit beim Versand durch Zusammendrücken zu schliessender, beim Gebrauch leicht zu öffnender Ventilationsröhre. — Dr. Albert Lessing in Nürnberg. — Vom 31. Januar 1895. — L. 1998.

Kl. 21. No. 37 335. Parallelepipedische Akkumulatorenkästen aus durchsichtigen Zelluloidplatten mit durch Querstücke versteiften Langseiten und inneren wellenförmigen Elektrodenführungen. — Gebrüder Hardy in Wien. — Vom 4. Februar 1895. — H. 3671.

Kl. 21. No. 37 354. Kohlenelektrode mit schraubenförmigem Einsatz aus leicht schmelzbarem Metall. — Dr. R. Rickmann in Kalk bei Köln. — Vom 5. Februar 1895. — R. 2182.

Kl. 21. No. 37654. Sammlerplatte, deren Rahmenteile und Querstäbe mit gegeneinander versetzt angeordneten Vorsprüngen beliebiger Form und Grösse versehen sind. — Max Alte in Berlin S., Gitschinerstrasse 79. — Vom 4. März 1895. — A. 1020.

Kl. 21. No. 37829. Akkumulatorgefäss mit Lagerungen am Boden und Haltern am Deckel oder an Querleisten zum Halten der Elektroden. — Hugo Kroeker in Berlin, Köpenickerstr. 47. — Vom 16. Februar 1895. — K. 3331.

Kl. 21. No. 37967. Säuredichte und säurebeständige Umhüllung von Akkumulatorenzellen. Stettiner Elektrizitätswerke, Stettin. — Vom 26. Februar 1895.

Verlängerung der Schutzfrist.

Kl. 21. No. 4084. Sammler für elektrische Energie. — Giovanni Gandini, Lodi, Italien. — Vom 25. März 1892. — G. 204.

Kl. 21. No. 4686. Galvanisches Element u. s. w. — Aktien-Gesellschaft Mix & Genest, Berlin SW., Neuenburgerstr. 14a. — Vom 23. April 1892. — A. 128.

Ausländische Patente.

Amerika.

No. 533751. Trennungsplatten für Akkumulatoren. Pedro G. Salem, Philadelphia. — Angemeldet am 9. Mai 1894.

No. 533936. Galvanische Batterie. James M. Wells, Peoria, Ill. — Angemeldet am 31. Juli 1893.

No. 534036. Galvanische Batterie. Warren P. Freeman, Brooklyn, N. Y., übertragen auf the Newton Rubber Works, Newton, Mass. — Angemeldet am 11. Juni 1894.

No. 534603. Akkumulatoren. George A. Ford, Cleveland, Ohio. — Angemeldet am 11. August 1894.

England.

No. 2133. Neuerungen an galvanischen Batterien. Junius Pogneaux, London.

No. 2277. Vorrichtung zur Verbindung von Akkumulatorenplatten mit den Leitungen. Gg. Hirschmann, London.

No. 2288. Neuerung an galvanischen Batterien. Desmond Gerald Fitz, London.

No. 2394. Neuerung an galvanischen Batterien. Hymen Levetus, Ed. Mos. Levetus and Walt. Rowbotham, Birmingham.

No. 2804. Mischungen und Legirungen von Metallen für elektrochemische Zersetzung. L. Diehl in Deutschland.

No. 2816. Neuerung an Akkumulatoren. Frank King, London.

No. 2827. Neuerung an Primärbatterien. Charles Lucien Charlapin, Vincent Marie Cornély, and Louis Charles Henry Dautelf, Westminster.

No. 2883. Verfahren um die Beweguug der Flüssigkeiten in Akkumulatoren bewegungslos zu machen. Auguste Lesquoy, Westminster.

No. 2965. Verfahren zur elektrochemischen Zersetzung von Aluminium-Legierungen. Alfred Francis Bilderbeck Gomess, London.

No. 2999. Gewinnung von Zink aus seinen Erzen und Herstellung elektrischer Niederschläge von Zink auf Eisen oder anderen Metallen. The Cowper-Coles Galvanizing Syndicate, Ld., und Sherard Osborn Cowper-Coles, London.

No. 3000. Neuerung an Akkumulatoren. Camille Alphonse Faure, London.

No. 3066. Einrichtung zur Verhinderung des Ausschüttens von Flüssigkeit bei Batterien und zur Verhinderung der Bewegung des Elektrolyten. Edouard Henriquez, London.

No. 3067. Neuerung an Akkumulatoren. Edouard Henriquez in London.

No. 3625. Verfahren zum Überziehen von Metallen mit Aluminium oder Aluminiumlegierungen. Carl Oppermann und Ernest Bailey, London.

No. 3809. Neuerung an galvanischen Batterien und Akkumulatoren. Joseph Baxeres Torres, London.

Frankreich.

No. 220580. Elektrolytisches Verfahren zur Abscheidung, Trennung und Verbindung von Metallen; Zusatz zum Pateut vom 1. April 1892. Tommasi. — Vom 4. Juli 1894.

No. 231821. Verfahren zur Erzeugung von Kupfer auf elektrolytischem Wege; Zusatz zum Patent vom 28. Juli 1893. Société l'Electrolyse. — Vom 9. Juni 1894.

No. 234240. Element mit zwei Flüssigkeiteu und porigem Gefäss mit ununterbrochenem oder absetzendem Abfluss; Zusatz zum Patent vom 22. November 1893. Choquet. — Vom 12. Juli 1894.

No. 238508. Elemeut Karmin; Zusatz zum Patent vom 17. Mai 1894. Société Riboulef et Moretton et le sieur Karmin. — Vom 14. August 1894.

No. 238612. Apparat zur Behandlung von wässrigen Lösungen verschieden chemischer Verbindungen, insbesondere der Chloralkalien und der Erdalkalien durch elektrischen Strom. Corbin. — Vom 18. Mai 1894.

No. 238708. Neuerungen an elektrolytischen Apparaten. Craney. — Vom 22. Mai 1894.

No. 238717. Neuerung an Primärbatterien. Laville. — Vom 22. Mai 1894.

No. 238722. Verfahren zur Herstellung von metallenen Umdrehungskörpern durch Elektrolyse, genannt Verfahren Paul David. Société des Cuivres de France. — Vom 22. Mai 1894.

No. 238742. Verfahren zur Instandhaltung der positiven Platten von Akkumulatoren. Epstein. — Vom 23. Mai 1894.

No. 239618. Verfahren zur Herstellung von Ätznatron oder Ätzkali und Chlorgas durch Elektrolyse von Kochsalz oder von gelösten Chlorkalien. Drake. — Vom 26. Juni 1894.

No. 239704. Apparat, System Romua, zur Erzeugung von Chlor und Natron und anderen Alkalien oder Erdalkalien durch Elektrolyse von entsprechenden Chlorverbindungen. Société Leclanché et Cie. — Vom 30. Juni 1894.

No. 239735. Neuerung an Primärbatterien. Lougsdorf et Pakemau. — Vom 2. Juli 1894.

No. 239837. Akkummulator beruhend auf der Einwirkung von Gasen auf Metalle. Ageron et Fournier. — Vom 6. Juli 1894.

No. 239963. Element, bei welchem Elektrizität durch Gas erzeugt wird. Ageron et Fournier. — Vom 11. Juli 1894.

No. 239970. Elektroden. Société dite: Akkumulatorenwerke Hirschwald, Schäfer et Heinemann. — Vom 11. Juli 1894.

No. 239978. Behälter für Akkumulatoren, Batterien etc. Boisard. — Vom 12. Juli 1894.

No. 240045. Elektrolytisches Diaphragma. Société Anonyme dite; Elektrochemische Werke, Gesellsch. mit beschr. Haftung. — 13. Juli 1894.

No. 240091. Verfahren und Apparat zur Herstellung galvanoplastischer Überzüge. Barber. — Vom 17. Juli 1894.

No. 240092. Neuerung an Elementen und Diaphragmen für Elektrolyse. Waite. — Vom 17. Juli 1894.

No. 240186. Verfahren und Apparat zur elektrolytischen Behandlung von Salzen in gelöstem oder in geschmolzenem Zustande. Strömer. — Vom 20. Juli 1894.

No. 240311. Neuerung an Akkumulatoren. de Digoine. — Vom 27. Juli 1894.

No. 240335. Neuerung in der Galvanoplastik des Aluminiums und dessen Legierungen. Gomess. — Vom 26. Juli 1894.

No. 240435. Galvanische Batterien. Buell. — Vom 31. Juli 1894.

No. 240438. Verfahren zur elektrolytischen Zersetzung von Tier- oder Pflanzenstoffen und daraus gewonnenen Produkten. Secretan. — Vom 31. Juli 1894.

No. 240438. Elektrolytische Zersetzung von Tier- oder Pflanzenstoffen und daraus gewonnenen Produkten; Zusatz zum Patent vom 31. Juli 1894. Secretan. — Vom 8. August 1894.

No. 240448. Leichte Akkumulatorenbatterie. Andemar. — Vom 31. Juli 1894.

No. 240530. Elektrische Batterie. Dubero et Mohrdeck. — Vom 4. August 1894.

No. 240549. Elektrolytische Tafel. Solvay. — Vom 4. August 1894.

No. 240684. Neuerung in Kohlenelektroden. Castner. — Vom 11. August 1894.

No. 240697. Apparat zur Elektrolyse von Salzlösungen, besonders von Chloralkalien. Gall et de Montlaur. — Vom 11. August 1894.

(Aufgestellt durch das Patent- und technische Bureau von C. Gronert in Berlin.)

S. Fischer, Verlag (technologische Abteilung), Berlin W. — Druck von Theodor Hofmann, Gera (Reuss.)

Elektrochemische Zeitschrift.

Heft 3. 1895.

ÜBER DAS WESEN DER ELEKTROLYSE.

Von *Alfred H. Bucherer.*

Seit der Aufstellung der beiden Hauptsätze der Thermodynamik ist die Forschung der Energiebeziehungen physikalischer Erscheinungen in den Vordergrund getreten und zwar sind die Wirkungen dieser neuen Richtung so gewesen, dass gewisse Gebiete der Physik ganze Umwälzungen erfahren haben, und dass man heute noch das Ringen und Streben erkennt, frühere Ergebnisse der Naturforschung mit den Forderungen des Energieprinzips in Einklang zu bringen. Auf dem Gebiete der Elektrochemie erkennen wir besonders deutlich den Kampf präthermodynamischer Ideen mit den Forderungen der Thermodynamik und es ist der Zweck dieser Arbeit zu untersuchen, zu welchen Ansichten über die Elektrolyse eine konsequente hypothesenfreie Anwendung thermodynamischer Sätze führt.

Es ist das Wesen einer Energieänderung, dass die Form der Energie, die sich verwandelt, als solche verschwindet und dass, falls der Vorgang reversibel ist, ein gleicher Betrag einer anderen Form von Energie auftritt. Bei Umwandlungen chemischer in elektrischer Energie muss also auch die chemische Energie als solche verschwinden und elektrische Energie gleichzeitig auftreten.

Die Idee geladener Jonen entsprang ebenso wie die Hypothese des Berzelius der irrigen Ansicht, dass solche Umwandlungen nur dann möglich seien, wenn elektrische Ladungen auf irgend eine Weise bereits in chemischen Substanzen enthalten wären. Sie ist in direktem Konflikt mit dem Energieprinzip. Gemäss der modernen Theorie enthalten elektrolytische Lösungen elektrostatisch geladene Jonen, deren Ladungen verglichen mit den uns aus der Elektrostatik bekannten Ladungen ganz enorm sind. Nun folgen aber gelöste Substanzen den Gasgesetzen d. h. sie üben Druck aus, kollidieren gegen einander. Man müsste nun Hypothese auf Hypothese häufen, um zu erklären, warum Gasteilchen mit ungeheuren Ladungen gegen einander stossen können, ohne sich gegen einander zu entladen; und wiederum müsste man eine Erklärung dafür finden, dass nicht-elektrolytische Lösungen, wie Zuckerlösungen genau denselben Gasgesetzen folgen, ohne Ladungen zu besitzen und ferner, dass die Energieänderungen, welche die Spaltung neutraler Moleküle in Jonen begleiten, so gering sind wie z. B. bei der Spaltung sogenannter neutraler Moleküle von $NaCl$ in Jonen von Chlor und Natrium. Abgesehn von diesen widerspruchsvollen Annahmen, wissen wir ferner, dass ein elektrostatisch geladener Körper potenzielle Energie besitzt. Hier im Gegenteil soll das Jon, nachdem es seine Ladung abgegeben hat, potenzielle Energie besitzen, z. B. soll das geladene Zinkion weniger Energie besitzen, als das Metall-Zink. Die moderne Theorie der Elektrolyse ist durch die von Nernst aufgestellte Hypothese der Lösungstension der Metalle und durch die Berücksichtigung des osmotischen Drucks in ein Stadium der Entwicklung getreten, welches, was die Auffassung einer Energieänderung betrifft, allerdings einen Fortschritt bedeutet, aber die Nernstsche Hypothese von Lösungstension und osmotischen Druck ist willkürlich und im Konflikt mit allgemein anerkannten Prinzipien. Bekanntlich hat Ostwald in seinem Werke über chemische Energie II, 1 auf dieser Hypothese ein Lehrgebäude der Elektrochemie aufzubauen versucht und so treffend hat er sie gefunden, dass von ihm das Schlagwort herrührt, dass ein galvanisches Element eine von osmotischem Druck betriebene Maschine sei. Eine konsequente Anwendung des Massenwirkungsgesetzes, welches nur eine andere Form des 2ten Hauptsatzes ist, führt zu einer wesentlich anderen Auffassung der Wechselbeziehungen von chemischer und elektrischer Energie und zwar beansprucht die von mir aufgestellte Theorie dieselbe Gültigkeit als die Grundlagen, auf denen sie beruht, nämlich die beiden Hauptsätze der Thermodynamik.

Indem ich nunmehr zur Darlegung meiner Theorie übergehe, will ich zunächst den ein-

facheren Fall eines Gaselementes erörtern. Lassen wir ein Grammmolekül Wasserstoff auf ein Grammmolekül Chlor bei der Temperatur T und bei atmosphärischem Druck einwirken, so ist die durch diese Reaktion zu erzielende Arbeit, wenn der Vorgang umkehrbar ist

$$W = 2RT\log_e \frac{2}{x},$$

wo x den Bruchteil des unvereinigten Salzsäuregases bedeutet und wo dieser Bruchteil sehr klein gedacht ist. Da die maximale Arbeit nicht von der Art der Energie abhängt, in welche die chemische Energie verwandelt wird, so ist auch die erzielbare elektrische Energie:

$$E = 2RT\log_e \frac{2}{x}.$$

Beziehen wir die Reaktion auf ein elektrochemisches Äquivalent, so ist diese Energie in elektrischem Masse numerisch gleich der E. M. K.

$$E = \frac{1}{23040} RT\log_e \frac{2}{x}.$$

Es ist also die E. M. K. eine logarithmische Funktion des Dissoziationsgrades und lassen wir die Reaktion in einem Lösungsmittel, etwa Wasser, auf umkehrbare Weise stattfinden, so muss die E. M. K. wiederum eine logarithmische Funktion des Dissoziationsgrades sein, weil gelöste Substanzen den Gasgesetzen folgen. Wir fassen demgemäss das Lösungsmittel als eine Art von Medium auf, wie den die Gasteilchen umgebenden Äther, und ebenso wie bei der umkehrbaren Vereinigung von Gasen die Arbeit dadurch geleistet wird, dass die Gase etwa Chlor und Wasserstoff von dem Druck, unter dem sie auf einander reagieren, auf den Partialdruck gebracht werden, welcher dem Dissoziationszustand des gebildeten Salzsäuregases entspricht, ebenso wird bei einer Reaktion, welche umkehrbar in einem Lösungsmittel stattfindet, dadurch Arbeit geleistet, dass die Gase auf den Partialdruck gebracht werden, welcher dem Gleichgewichtszustande der Lösung entspricht. Diese Folgerung hat nichts hypothetisches. In einer Salzsäurelösung befinden sich also HCl-Moleküle und Moleküle von unvereinigtem Chlor und unvereinigtem Wasserstoff. Ausserdem giebt es noch Spaltteilchen von Chlor und von Wasserstoff, welche durch Spaltung der HCl-Moleküle entstanden sind. Keine der Molekülgattungen hat elektrostatische Ladungen, die Gegenwart des unvereinigten Chlors und unvereinigten Wasserstoffs ist eine strenge Forderung des Massenwirkungsgesetzes; der Übergang der Gasteilchen aus dem dieselben umgebenden Äther in ein anderes Medium ist, wie sich durch Betrachtung eines Kreisprozesses leicht zeigen lässt, mit Abnahme von freier Energie verbunden, die durch reversible Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff zu erlangende elektrische Energie ist also verschieden, je nach dem angewandten Lösungsmittel bezw. Medium. Wir wollen der Einfachheit wegen bei elektrolytischen Vorgängen zunächst nur den Energieaufwand berücksichtigen, welcher zur Ausscheidung der betreff. Bestandteile innerhalb des Lösungsmittels nötig ist, ohne diese Bestandteile — im Falle der Elektrolyse der Salzsäure, Chlor und Wasserstoff — aus der Lösung in den gewöhnlichen Gaszustand überzuführen. Kennen wir nun den Dissoziationszustand einer Salzsäurelösung, so können wir die E. M. K., welche zur Elektrolyse erforderlich ist, finden. Denn wir kennen die Arbeit, die erforderlich ist, um das Chlor und den Wasserstoff, welche in geringen Mengen in der Salzsäurelösung zugegen sind und denen daher ein bestimmter Partialdruck zukommt, von diesem Partialdruck auf einen bestimmten anderen Druck zu bringen, etwa auf atmosphärischen. Halten wir die Konzentration der Lösung während der Elektrolyse konstant, indem wir beständig neue Quantitäten HCl zuführen im Maasse wie das Chlor und der Wasserstoff ausgeschieden werden, so wird die zur Ausscheidung des Chlors und Wasserstoffs erforderliche E. M. K. in dem Falle verringert, dass die zugefügte HCl, während sie von dem ihrer ursprünglichen Konzentration entsprechenden Druck auf den Partialdruck der Lösung übergeht, Arbeit verrichtet. Bei sehr grossen E. M. K. K. ist diese Arbeit verschwindend klein und kann vernachlässigt werden. Bei der Elektrolyse eines Salzes wird also zunächst dadurch Arbeit geleistet, dass der in Lösung befindliche Metalldampf von dem Partialdruck, mit dem er am Gleichgewichtszustand der Lösung teilnimmt, auf den ihm eigenen Sublimationsdruck gebracht wird. Hierzu addiert sich die zur Ausscheidung des nicht-metallischen Elementes oder Radikals erforderliche Arbeit und falls die Auflösung des während der Elektrolyse zugefügten Salzes unter Arbeitsleistung stattfindet, wird diese Arbeit von den beiden vorigen Beträgen subtrahiert. Dies ist eine strenge Forderung des Massenwirkungsgesetzes. Im Folgenden wollen wir den zu subtrahierenden Betrag vernachlässigen, indem in den meisten Fällen dieser Betrag verschwindend klein ist und andererseits thatsächlich nur ausnahmsweise bei der Elektolyse die Auflösung eines Salzes zur Arbeitsleistung verwertet wird. Es sei übrigens bemerkt, dass die durch Auflösung eines Salzes zu erzielende Arbeit dadurch geleistet wird, dass z. B. beim $ZnCl_2$ die $ZnCl_2$-Moleküle, die

unvereinigten Zn-Atome, die Chlor-Moleküle und ferner die Spaltteilchen von den im festen Salze eingenommenen Konzentrationen auf diejenigen Konzentrationen gebracht werden, welche sie in der Lösung haben. Bei einer streng umkehrbaren Elektrolyse darf der betreffende obige Betrag natürlich nicht vernachlässigt werden. —

Metalle haben ihren eignen Sublimationsdruck, d. h. alle Metalle senden ihren Dampf mit einer Kraft aus, welche bei verschiedenen Metallen verschieden und von der Temperatur abhängig ist. Bei der Elektrolyse eines Metallsalzes wird also der Metalldampf von dem Partialdruck, welcher ihm in der Lösung zukommt, auf den dem Metalle eigenen Sublimationsdruck gebracht, welcher auch durch das Lösungsmittel mit bedingt ist. Man könnte sich dagegen sträuben, die Gegenwart von unvereinigtem Metalldampf wie Zinkdampf in einer Lösung anzunehmen. Wir wissen aber bestimmt, dass in Gasen, welche sehr heftig auf einander reagieren, immer bestimmte Mengen unvereinigt bleiben. Im Wasserdampf befindet sich immer freier Sauerstoff und Wasserstoff, ja sogar atomischer Sauerstoff und atomischer Wasserstoff. Es ist dies eine strenge Forderung des Energieprinzips, eine Forderung übrigens, welche wir auch bei Flüssigkeiten aufrecht erhalten müssen. — Die Frage drängt sich nunmehr auf, welche Beziehungen bestehen zwischen der Materie und der Elektrizität, welche auf die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie Licht werfen. Warum und wie entfernt die Elektrizität die unvereinigten Bestandteile aus der Lösung? Wir können hier nur auf experimentelle Thatsachen hinweisen. Man senke einen Eisenstab in verdünnte Schwefelsäure. Das Eisen löst sich, d. h. der Dampf des Eisens verbindet sich mit dem Schwefelsäureradikal. Man könnte sagen, dass das Eisen wegen seines niedrigen Sublimationsdruckes so langsam verdampfe, dass die schnelle Lösung nicht durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Eisendampf erklärt werden könne. Man muss aber bedenken, dass das Verdampfen des Eisens ein dynamischer Vorgang ist, d. h. der Sublimationsdruck des Eisens ist bedingt durch ein kontinuierliches Spiel des Verdampfens und Kondensierens und diese beiden Aktionen können für einen bestimmten Dampfdruck mit beliebigen Geschwindigkeiten stattfinden, so lange nur das Verhältnis der beiden Geschwindigkeiten unverändert bleibt. Mache ich nun das Eisenstückchen zum negativen Pol und senke einen positiven Pol aus Platin ein, so hört bei genügender Potentialdifferenz das Lösen des Eisens auf und wir sind zur Schlussfolgerung gezwungen, dass die negative Ladung der Eisenelektrode die Kondensationsgeschwindigkeit vergrössert. Haben wir anstatt H_2SO_4 eine Lösung von Eisensulfat, so wird Eisendampf in Lösung sein und da derselbe in Kontakt mit der Elektrode ist, so wird derselbe ebenfalls kondensiert und zwar ist bei diesem Vorgang der Aufwand von einem ganz bestimmten Arbeitsbetrag erforderlich, wie wir oben gezeigt haben. Eine analoge Beziehung besteht zwischen positiver Elektrizität und den nicht metallischen Elementen bezw. Radikalen und zwar verhält sich die positive Ladung den Metallen gegenüber umgekehrt. Metalle gehen an der Anode in Lösung. Positive Elektrizität beschleunigt die Verdampfgeschwindigkeit der Metalle. Dass hierzu die Gegenwart des Lösungsmittels nicht wesentlich ist, geht aus den Erscheinungen der elektrostatischen Entladungen durch Gase hervor. So findet Entladung leichter statt, wenn die negative Elektrode kalt ist, weil das Kondensieren dann weniger Energie erfordert. Ist die Potentialdifferenz sehr gross, so ist am positiven Pol die Verdampfung des Metalles so intensiv, dass wir die brillanten Erscheinungen der Büschelentladungen haben, indem die Büschel aus glühendem Metalldampf bestehen. Eine fernere Bestätigung meiner Ansicht sind die Erscheinungen der Elektrokapillarität. Es ist offenbar, dass, wenn man Quecksilber zur Kathode macht, die Kondensationsgeschwindigkeit vergrössert wird und damit muss denn auch die Oberflächenspannung zunehmen. Fügt man die Lösung eines Quecksilbersalzes zu einem in reinem Wasser befindlichen Quecksilbertropfen, so muss je nach der Stärke der Lösung die Oberflächenspannung abnehmen, weil der in Lösung befindliche Quecksilberdampf die Oberflächenspannung naturgemäss verringert. Es tritt also eine sichtbare Verflachung des Tropfens ein. Man kann also die Erscheinungen der Elektrokapillarität durch elektrolytische Vorgänge erklären, ohne die Hypothese der Doppelschichten heranzuziehen, gemäss welcher diese Erscheinungen elektrostatischer Natur sind. — Der direkte Nachweis von freiem Metalldampf in einer Lösung ist durch die sehr geringe Menge erschwert. Da der Bruchteil von unvereinigtem Metalldampf bei solchen Salzlösungen im allgemeinen am grössten sein muss, deren Metalle im Atomzustand weniger Energie besitzen, als im Verbindungszustand, so müsste der Nachweis für Silber, Quecksilber und Kupfer am leichtesten sein; besonders bei denjenigen Salzen, welche zur Elektrolyse eine Kraft erfordern, welche dem Werte 0 sich nähert. Leider sind diese Salze schwer löslich; denn

ist die E. M. K. bei einer Lösung von bestimmter Konzentration nahe gleich Null, so ist die Lösung bei grösserer Konzentration unmöglich, weil der Vorgang der Konzentration eine Zunahme der freien Energie bedingt. Durch diese Betrachtung erklärt sich die Schwerlöslichkeit von Kupferchlorür und Kupferjodür, von Quecksilberchlorür und Quecksilberbromür und die Abnahme der Löslichkeit in der Reihenfolge AgFl, AgCl AgBr, AgJ.

Bei Eisensalzen müsste man durch die Wirkung sehr starker Magnete den Eisendampf kondensieren können. Da experimentell bekannt ist, dass die Lösung magnetischen Eisens langsamer vor sich geht, als eine solche von nicht magnetisiertem Eisen, so kann man eine durch Magnetismus bewirkte Eisenfüllung voraussagen. Die magnetische Permeabilität müsste bei Verdünnung weniger schnell abnehmen, als die Verdünnung zunimmt. Derjenige Teil einer Eisenlösung, welcher sich in einem magnetischen Felde an einem Orte höherer Intensität befindet, muss höhere Konzentration zeigen, wie übrigens dargethan worden ist; denn das in Lösung als Dampf anwesende Eisen wird zu den diejenigen Stellen hingezogen, wo der Magnetismus am grössten ist. Die übrigen Moleküle und Spaltteilchen folgen nun, bis die Konzentration eine solche ist, als dem örtlichen Partialdruck des Eisendampfes entspricht. Man könnte durch diesen Vorgang einen elektrischen Strom erzeugen. —

Der Begriff von Sublimationsdruck und Partialdruck schliesst sich leicht den uns geläufigen Ansichten betreffs des Wesens chemischer Gleichgewichtszustände an, während die Nernst'sche Hypothese nicht nur der allgemeinen Auffassung von dynamischen Gleichgewichtszuständen entgegen ist, sondern auch den sonst von Nernst und Ostwald vertretenen und als richtig erkannten Anschauungen widerspricht. Ausserhalb des Gebietes der Elektrolyse berücksichtigt Nernst bei der Erörterung von Gleichgewichtszuständen die Arbeit, die bei der Komprimierung oder Expansion ein und desselben Gases geleistet wird und zwar ist ein solches Verfahren eine logische Befolgung des Guldberg-Waage'schen Gesetzes, aber bei seiner elektrolytischen Hypothese berücksichtigt er die Komprimierung und Expansion von sogenannten Jonen, die noch dabei elektrostatisch geladen sind, nicht zu Jonen sondern zu metallischen Atomen! Das heisst, während der Kompression und Expansion verlieren die Jonen ihre Identität! Dabei wird die Gültigkeit der Gasgesetze noch beibehalten! Es ist also die Nernst-Ostwald'sche Hypothese nicht nur im Konflikt mit dem Massenwirkungsgesetz, sondern ist auch vom Standpunkt der Logik anfechtbar.

Die durch die Reaktion eines Metalles mit einem Nichtmetalle zu erlangende Arbeit ist eine additive Eigenschaft, was sich im Lichte der dynamischen Auffassung des Massenwirkungsgesetzes so deuten lässt, dass bei bestimmter vergleichbarer Temperatur und Konzentration jedem Metalle eine Affinitatskonstante eigen ist, welche gleich dem Verhältnis der Geschwindigkeit ist, mit der das Metall in den Verbindungszustand tritt, zu der Geschwindigkeit, mit der das Metall aus dem Verbindungszustand in den Atomzustand tritt. Da aber das dynamische Gleichgewicht einer elektrolytischen Lösung auch durch das Nichtmetall mit bedingt ist, so folgt, dass sich ein durchschnittliches Gleichgewicht herstellen muss. Deshalb haben verschiedene Lösungen desselben Metalles aber verschiedenen Nichtmetalles bei gleichem osmotischen Druck ungleiche Partialdrucke des Metalldampfes. Die Nernst'sche Theorie berücksichtigt diese Punkte nicht. Sie ist durch eine Anzahl von Experimenten geprüft worden, besonders an Konzentrationsketten und Flüssigkeitsketten. Da nun im Werte für die E. M. K dieser Ketten das Verhältnis der osmotischen Drucke massgebend ist und nicht ihr absoluter Wert, so ergeben sich im allgemeinen keine besonders auffallende Abweichungen der berechneten Werte von den beobachteten. Denn offenbar wird die Substitution von osmotischen Drucken für Partialdrucke dann gestattet sein, wenn durch Verdünnung der Gleichgewichtszustand sich in derselben Weise ändert. Sind nun die Elektrolyte K Cl, H Cl, Na Cl und andere derartige binäre Salze, so findet offenbar durch Verdünnung eine Änderung statt, indem das Verhältnis von unvereinigten Bestandteilen in der konzentrierten und verdünnten Lösung kleiner ist, als den osmotischen Drucken entspricht. Folglich müssen die von Nernst erhaltenen Werte von den theoretischen abweichen. Dies ist der Fall. Man vergleiche die beobachteten und berechneten Werte von Ketten, deren E. M. K. durch die Formel:

$$\pi = \left(\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2}\right) 0{,}0002\, T \log \frac{p_1}{p_2}$$

gegeben ist. Die beobachteten Werte sind ebenso wie bei den Konzentrationsketten 2ter Art kleiner als die theoretischen Werte. Die E. M. K. K. von Konzentrationsketten sind nach meiner Theorie dadurch zu erklären, dass z. B. bei der Kette Zink konzentriertes Zn Cl_2 verdünntes Zn Cl_2 Zink dem metallischen Zinkdampf der beiden Zinkelektroden sich ungleiche, metallische Par-

tialdrucke der verschieden konzentrierten Lösungen entgegensetzen. Bevor wir eine Erklärung der Flüssigkeitsketten geben, müssen wir zuerst untersuchen, wie sich der Mechanismus der Leitfähigkeit vom Standpunkte meiner Theorie erklärt.

Eine Theorie der Leitfähigkeit elektrolytischer wässriger Lösungen muss so beschaffen sein, dass auf Grund derselben sich auch die Leitfähigkeit anderer elektrolytischer Substanzen erklären lassen und es ist ein Mangel der Theorie der geladenen Jonen, dass die Leitfähigkeit der Gase ebensowenig wie die Leitfähigkeit von geschmolzenen Elektrolyten und festen Elektrolyten durch sie erklärbar ist. Bei der Elektrolyse von festem krystallischem Jodsilber von geladenen Jonen zu sprechen, ist offenbar unstatthaft. —

Eine Betrachtung der Vorgänge bei der Elektrolyse geschmolzener Salze hat den Vorzug der Einfachheit. Geschmolzenes Na Cl besteht aus Na Cl, Spaltteilchen, Natriumdampf und Chlor und zwar ist der Prozentsatz des dissoziierten Salzes, wie aus der zur Elektrolyse erforderlichen E. M. K. hervorgeht, sehr klein. Aus dem Newton'schen Gesetz in betreff der Aktion und Reaktion bei Arbeitsleistungen folgt nun, dass die Ausscheidung von Chlor und Natrium an den Elektroden von einer solchen Gegenwirkung begleitet sein muss, dass in allen Punkten der geschmolzenen Masse sich das Bestreben bekundet, den Gleichgewichtszustand wieder einzunehmen. Indem also Natrium an der Kathode abgeschieden wird, verschiebt sich das Chlor gleichzeitig nach der Anode und indem an der Anode Chlor austritt, verschiebt sich das Natrium nach der Kathode. Und zwar ist diese Art von chemischer Diffusion von rein mechanischer Diffusion begleitet. Die chemische Diffusion findet natürlich durch eine Reihe von Zersetzungen und Wiedervereinigungen statt und hierdurch wird der Transport von Elektrizität ermöglicht und zwar nicht durch Konvektion, wie bei der modernen Theorie, sondern durch Kontiguität. Auf diesen Mechanismus näher einzugehen, ist bei unserem jetzigen Wissen ebenso vergeblich, wie die Ergründung der metallischen Leitfähigkeit. Gleichwohl können wir schon jetzt angeben, welche Bedingungen der elektrolytischen Leitfähigkeit günstig sind. Solche Faktoren, welche die Zersetzungen und Wiedervereinigungen begünstigen, d. h. beschleunigen, wie Temperaturerhöhung, und welche den Vorrat von ungereinigten Elementen vermehren, Temperaturerhöhung und bei wässerigen Lösungen Verdünnung, werden den Widerstand verringern. Bei wässerigen Lösungen sind die Verhältnisse ganz ähnlich, wie bei geschmolzenen Salzen. Die freien Spaltteilchen sind offenbar günstig für die Leitung, weil bei den Zersetzungen und Wiedervereinigungen der Umsatz zwischen unvereinigten Molekülen, bezw. Atomen und gespaltenen Teilchen ganz bedeutend schneller erfolgen muss, als wenn die Spaltung der Salzmoleküle dem Wechselumsatz vorherzugehen hätte. Die Verschiebungen der unvereinigten Elemente, welche gemäss den additiven Eigenschaften der Bestandteile gelöster Substanzen nach den beiden Elektroden hin mit verschiedenen Geschwindigkeiten erfolgen, werden also mit um so grösserer Geschwindigkeit erfolgen, je mehr freie Spaltteilchen zugegen sind. „Es strebt daher die molekulare Leitfähigkeit aller Elektrolyte mit steigender Verdünnung einem Maximum zu. Die Zunahme bei binären Elektrolyten erfolgt nach dem gleichen Gesetz. Die Zunahme bei schlechten Leitern ist annähernd proportional der Quadratwurzel aus der Verdünnung. Die Verdünnung, bei welcher die Leitfähigkeit zweier Säuren gleich sind, stehen in konstantem Verhältnis." (Siehe Ostwald, Chemische Energie II 1 S. 669). Es darf nun nicht ausser Acht gelassen werden, dass vorstehende Gesetzmässigkeiten dadurch modifiziert werden, dass durch Verdünnung der Prozentsatz der unvereinigten Bestandteile zunimmt, wodurch die Zufuhr an den Elektroden vergrössert wird. Also nimmt die Leitfähigkeit etwas schneller zu, als sich aus dem osmotischen Drucke berechnen lässt und ein wirkliches Maximum wird kaum erreicht. Hieraus erklären sich die Nichtübereinstimmungen von Bestimmungen des osmotischen Drucks von Gefrierpunktserniedrigungen und Leitfähigkeiten. —

Nunmehr wollen wir untersuchen, wie sich vom Standpunkte meiner Theorie die E.M.K.K. von Flüssigkeitsketten erklären lassen. Da wir die Analogie, welche zwischen den Reaktionen der Gase und elektrolytischen Reaktionen bestehen, so betont haben, so wollen wir zunächst prüfen, ob sich nicht ähnliche Erscheinungen bei Gasen hervorbringen lassen. Man denke sich eine längere Röhre mit Jodwasserstoffgas gefüllt und führe an dem einen Ende eine sehr kleine Menge von Joddampf ein. Es ist nun bekannt, dass ein solcher Überschuss das dynamische Gleichgewicht stört und eine Reihe von Zersetzungen und Wiedervereinigungen wird stattfinden, welche sich nach dem anderen Ende der Röhre mit bestimmter Geschwindigkeit fortpflanzen. Diese Geschwindigkeit ist eine additive, dem Jod zukommende Geschwindigkeit. Diese chemische Diffusion ist nun, wenn sie mit genügender Geschwindigkeit vor sich geht, von Druckänderungen, welche im Inneren der Röhre

auftreten, begleitet. Führt man gleichzeitig an den entgegengesetzten Enden der Röhre Jod, bezw. Wasserstoff ein, so werden gleichfalls Druckänderungen auftreten und zwar wird der Druck da, wo das langsamer reagierende Gas eingeführt wurde, am grössten sein. Ganz analog sind die Verhältnisse bei der Elektrolyse verdünnter Lösungen.

Der Überschuss der reagierenden Gase wird hier durch Wegnahme der betreffenden unvereinigten Bestandteile geschaffen. Nehme ich durch Aufwand elektrischer Energie an der Kathode H weg und an der Anode Jod, so würde, falls nicht gleichzeitig die erwähnten Zersetzungen und Wiedervereinigungen stattfänden, ein Überschuss von Jod an der Kathode und ein Überschuss von Wasserstoff an der Anode auftreten. Da nun die Verschiebungen der unvereinigten Bestandteile nach entgegengesetzten Richtungen mit verschiedenen Geschwindigkeiten erfolgen, so treten Konzentrationsunterschiede ein, welche bei Gasen den Druckunterschieden entsprechen. Umgekehrt müssen verschieden konzentrierte Lösungen desselben Elektrolyts zu elektrischen Strömen Anlass geben, wenn sie durch permeable Wände getrennt sind. Man habe Lösungen von Jodwasserstoff.

Der Partialdruck in der konzentrierten Lösung sei p_1 und in der verdünnten p_2. Die chemische Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs sei v, die des Jods u, dann wird die Quantität $\frac{v}{u+v}$ Wasserstoff mit einem Coulomb in die verdünnte Lösung diffundiert sein, während $\frac{u}{u+v}$ ebenfalls in dieser Richtung diffundiert sein wird.

Es befindet sich folglich in der konzentrierten Lösung ein Überschuss von $\frac{v-u}{u+v}$ Jod und in der verdünnten Lösung ein Überschuss von $\frac{v-u}{u+v}$ Wasserstoff, in dem angenommen ist, dass $v > u$. Da nun, wie wir wissen, der Strom in der Lösung vom Metalle oder metallartigen Elemente zum Nichtmetalle geht, so muss der Strom von der verdünnten Lösung zur konzentrierten Lösung gehen. Also hat die verdünnte Lösung immer das Potential des schnelleren Elementes, bezw. Radikals. Indem nun $\frac{v}{u+v}$ des Kations vom Druck p_1 auf p_2 gebracht wurde und $\frac{u}{u+v}$ des Jods auf p_2, so ist die dadurch erzeugte E. M. K.

$$E = \frac{v-u}{u+v} RT \log_e \frac{p_1}{p_2},$$

indem positive und negative Elektrizität sich in bezug auf Metalle und Nichtmetalle entgegengesetzt verhalten. Übrigens müsste sich dieses entgegengesetzte Verhalten durch eine Gaskette zeigen lassen, indem bei nicht angreifbaren, aber absorptionsfähigen Elektroden Chlorgas von verschiedenem Druck eingeführt wird. Irgend ein Chlorid könnte als vermittelnde Flüssigkeit dienen. Der Strom müsste von dem weniger komprimierten zum mehr komprimierten Chlor durch die Flüssigkeit gehen. — Die sinnreiche Erklärung, welche Nernst von den Flüssigkeitsketten gegeben hat, scheint mir nicht ganz im Einklang mit der von ihm angenommenen Theorie geladener Jonen zu stehen. Denn indem Nernst annimmt, dass dasjenige Jon, welches die grössere elektrolytische Wanderungsgeschwindigkeit besitzt, auch die Neigung habe, schneller zu diffundieren und zwar mit seiner elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeit zu diffundieren, postuliert er einen Zusammenhang zwischen Elektrolyse und Diffusion, welcher sich auf Grund der modernen Theorie der Elektrolyse nicht annehmen lässt. —

Zwei durch eine permeable Wand getrennte, verschieden konzentrierte Lösungen desselben Elektrolyten sind zwei chemische Systeme, welche einzeln im Gleichgewicht sind, sich aber durch verschiedenen Gehalt an freier Energie unterscheiden. Erteilen wir nun zwei sonst identischen Systemen durch Erwärmung des einen desselben verschiedene Beträge von freier Energie und sind die Systeme so beschaffen, dass elektrolytische Aktion zwischen ihnen eintreten kann, so wird sich der Energieunterschied durch Elektrolyse ausgleichen. Eine schöne Illustration eines solchen Vorgangs ist die Erscheinung der Krystallelektrizität. Gewisse feste Krystalle sind Elektrolyte, wie wir oben bereits erwähnt hatten. Erwärmen wir einen hemihadrischen Krystall, so wird das chemische Gleichgewicht an den beiden Enden der Achse auf verschiedene Weise geändert und dies giebt zu elektrolytischen Potentialdifferenzen Anlass, bis sich der Energieunterschied ausgeglichen hat. Wärmt man einen gegossenen Stab von Chlor- oder Jodsilber an einem Ende, so wird das chemische Gleichgewicht in der Weise geändert, dass an dem heissen Ende der Partialdruck des Silbers und des freien Jods oder Chlors zunimmt und ist die chemische Diffusionsgeschwindigkeit des Silbers grösser als die der Halogene, so wird das kalte Ende positive elektrostatische Ladung zeigen.

ELEKTROCHEMISCHE EXPERIMENTE.

Von *Richard Zsigmondy.*

Gelegentlich meiner Vorlesungen über Elektrochemie und ihre technischen Anwendungen konnte ich wiederholt beobachten, dass durch zeitweiliges Einschalten von Versuchen in den Gang der Erörterungen die Aufmerksamkeit der Zuhörer in hohem Masse gesteigert wurde. Dieser Umstand und die Überzeugung, dass für den Techniker in erster Linie die Kenntnis von Thatsachen von Bedeutung ist, haben mich veranlasst, mich etwas eingehender mit Versuchen zu befassen und dabei ist mir mancherlei aufgestossen, was mir mitteilenswert erschien. Wenn ich nun in der vorliegenden Abhandlung nicht viel Neues bringen werde, so möge dies dadurch entschuldigt werden, dass ich beabsichtige, die Aufmerksamkeit auf Versuche, die mit einfachen Mitteln ausgeführt werden können und auf einige, vielleicht schon in Vergessenheit geratene und doch recht interessante Erscheinungen zu lenken.

Von wesentlichem Einfluss auf die Abscheidung der Metalle sowohl bei metallurgischen Operationen, wie auch in der quantitativen Analyse ist bekanntlich die Stromdichte. Es gilt da die Regel, dass die Metallniederschläge meist um so schöner und dichter ausfallen, je geringer die zu ihrer Fällung verwendete Stromdichte ist, vorausgesetzt, dass man ein von der Zusammensetzung des Bades abhängiges Minimum der Stromdichte nicht überschreitet, wo dann sekundäre Reaktionen eine wesentliche Rolle spielen.

Um den Einfluss der Stromdichte auf die Abscheidung der Metalle in der Vorlesung an einem Beispiele zu erläutern, eignet sich vortrefflich die Ausscheidung des Kupfers aus der Lösung seines Sulfates.

Ich verwende hierfür eine Lösung von Kupfervitriol, die durch Verdünnen von 400 CC einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Kupfersulfatlösung auf 1 l erhalten wird. Diese Lösung wird zwischen zwei Kupferplatten von 11 × 12 cm Oberfläche gebracht und elektrolysiert.

Bei 4 A erhält man unter diesen Umständen trotz der verhältnismässig hohen Stromdichte noch schöne, zusammenhängende Niederschläge, wie sie in der Galvanoplastik vorkommen. Zieht man jedoch die als negative Elektrode dienende Kupferplatte soweit heraus, dass etwa nur $^1/_2$ oder $^1/_3$ ihrer Fläche in die Flüssigkeit eintaucht, und reguliert dabei den Strom derart, dass die Intensität unverändert bleibt, so scheidet sich infolge der höheren Stromdichte das Kupfer nach wenigen Augenblicken nicht mehr als zusammenhängende Metallschicht, sondern in Form eines schwarzen Pulvers aus, dessen metallische Beschaffenheit man durch Drücken im Achatmäser leicht erweisen kann.*)

Ein anderes Beispiel für den Einfluss der Stromdichte auf die Abscheidung galvanischer Niederschläge kann durch Vorführung der Fällung von Bleihyperoxyd aus Lösungen von Bleiacetat erbracht werden. — Eine Bleiacetatlösung von 1·19 sp. Gew. wird zwischen eine Bleiplatte als negative Elektrode und einen Streifen Platinblech als positive Elektrode gebracht. Bei D 100 = 1.5 bis 3 A (auf die + El. bezogen) scheidet sich das Bleihyperoxyd als schön schwarzer, glänzender und genügend fest haftender Niederschlag auf dem Platinblech aus; verstärkt man die Stromdichte bedeutend, etwa auf den 10fachen Betrag, so tritt unter gleichzeitiger Gasentbindung die Abscheidung von pulverförmigem, leicht abspülbarem Bleisuperoxyd ein.

Dieser Versuch kann ebenso wie der vorhergehende in wenigen Minuten vor den Augen der Hörer durchgeführt werden.

Eine ganze Reihe von Erscheinungen, denen vielleicht nur geringer instruktiver Wert zukommt, deren Anblick aber wegen der Schönheit der Gebilde, die man vor seinen Augen entstehen sieht, stets Freude gewähren wird, bietet die Abscheidung von Metallen aus hochkonzentrierten Lösungen unter Anwendung hoher Stromdichten.

Einer der bekanntesten Versuche dieser Art ist die Abscheidung des Bleies als Bleibaum. Aber auch viele andere Schwermetalle lassen sich bei Anwendung geeigneter Stromdichten in Form von verästelten und verzweigten Kryställchen abscheiden und jedes einzelne derartig erzeugte Metallbäumchen ist sehenswert.

Sehr hübsch gestaltet sich ausser der Abscheidung des Bleies diejenige von Zink aus einer Chlorzinklösung, von Silber aus Silbernitrat und von Zinn aus Zinnchlorür. In allen Fällen ist es zweckmässig, höchst konzentrierte Lösungen zu verwenden. Die geeigneten Spannungsdifferenzen am Bade richten sich natürlich nach den Dimensionen des Apparates und sind leicht ausprobiert. Ich fand es zweckmässig, den Versuch mit einer geringen Potentialdifferenz einzuleiten und dieselbe all-

*) Konzentrierte Kupfervitriollösungen eignen sich für diesen Versuch nicht, da man sehr hohe Stromdichten benötigt, um das pulverförmige Ausscheiden des Metalles zu erreichen.

mählich zu verstärken. Man erhält dadurch anfangs nur wenige, wohlausgebildete Krystallblättchen, von welchen ausgehend der Baum bei Verstärkung des Stromes regelmässig und schnell weiterwächst. Verwendet man von vorne herein eine zu hohe Spannung, dann setzen sich die Kryställchen so schnell und lose haftend an die als negative Elektrode dienende Metallspitze an, dass namentlich bei Zinn und Silberlösungen eine ununterbrochene Folge von Metallteilchen förmlich als Regen zu Boden fällt.

Zur Abscheidung des Silbers aus der Lösung seines Nitrates von 1·35 sp. Gew. verwende ich mit Vorliebe einen Platinstreifen als Anode. Man erhält dann neben sehr zarten blendend weissen Silberkrystallen auf der Kathode nach kurzer Zeit lange dunkle Spiesse von Silberhyperoxyd auf der Anode und der Gegensatz zwischen beiden gestaltet sich, wie schon Ritter im Jahre 1804*) gefunden hat, besonders reizend.

Auch Kupfer kann aus der konzentrierten Lösung seines Nitrates in moosartig gruppierten Kryställchen erhalten werden, Eisen dagegen scheidet sich aus der Lösung seines Chlorürs in dunklen, kugeligen Gebilden ab.

Noch mehr Interesse als die bisher beschriebenen Versuche bietet die Abscheidung des Zinnes aus einer in der Wärme gesättigten Lösung von Zinnchlorür. Verwendet man einen U-förmig gebogenen Zinnstreifen als Anode, eine beliebige Metallspitze als Kathode, so kann man zuweilen in 1—2 Minuten einen Palmenbaum aus Zinn wachsen sehen, dann wieder ein Büschel von Zinnfäden, die nach abwärts wachsen und etwa dem Aussehen der Luftwurzeln der Hyazinthen zu vergleichen sind.

Beobachtet man einen derartigen Zinnfaden in seinem Wachstum mit der Uhr in der Hand, so überzeugt man sich leicht, dass die Kryställchen zuweilen mit einer Geschwindigkeit von $^1/_2$ bis 1 cm in der Sekunde wachsen.

Aus der Wachstumsgeschwindigkeit lässt sich nun leicht die Stromdichte berechnen, bei der das Metall unter obwaltenden Umständen abgeschieden wird, wie folgende Rechnung zeigen soll:

1 A scheidet in der Sekunde 0·01036 mg Wasserstoff aus einer verdünnten Säure oder 0·01036 . a mg eines beliebigen Metalles aus seiner Lösung ab, wenn a das Aequivalent des betreffenden Metalles bedeutet.

Das Volumen v des durch 1 Coulomb abgeschiedenen Metalles lässt sich nun leicht daraus berechnen, indem man die Gewichtsmenge des durch die Einheit der Elektrizitätsmenge abgeschiedenen Metalles durch das spezifische Gewicht S des betreffenden Metalles dividiert. Man erhält dann das Volumen

$$v = \frac{0·01036}{S} \text{ a in mm}^3$$

ausgedrückt.

Die Dicke der durch 1 Coulomb niedergeschlagenen Metallschicht wird nun, wie leicht ersichtlich ist, von der Grösse der Fläche, auf welcher das Metall zur Abscheidung gelangt, abhängen. Es ist ja $l = \frac{v}{f}$, wenn l die Dicke der Schicht und f die Fläche bedeutet.

Wir erhalten also

$$l = \frac{0·01036 \text{ a}}{S . f} \text{ mm}$$

als die Dicke einer Metallschichte, welche von der Elektrizitätsmenge 1 Coul. abgeschieden wird. Nachdem aber bei einer Stromintensität von 1 Ampère die Elektrizitätsmenge 1 Coulomb in der Sekunde durch den Querschnitt des Leiters fliesst, so giebt diese Formel auch die Dicke der in 1 Sekunde durch den Strom von 1 A abgeschiedenen Metallschichte an.

nA werden dann eine Schicht von der Dicke

$$L = \frac{n \cdot 0·01036 \cdot a}{f \cdot S}$$

in der Secunde abscheiden.

$\frac{n}{f}$ ist aber nichts anderes als die Intensität pro Flächeneinheit oder die Stromdichte D. Wir können also durch Substitution setzen

$$L = D . \frac{0·01036 \cdot a}{S}$$

und

$$D = \frac{L \cdot S}{0·01036 \cdot a}.$$

L, S und a sind aber gegebene Grössen, aus denen wir den Wert von D berechnen können.

Bei Zinn ist das Äquivalent $a = \frac{118}{2}$, das specifische Gewicht S = 7 . 2 und L wird durch den Versuch gefunden. Ich habe, wie schon erwähnt, beobachtet, dass die Zinnfäden zuweilen mit einer Geschwindigkeit von 10 mm in der Sekunde wachsen und wir wollen diesen Wert in obige Gleichung einsetzen.

Dann erhalten wir:

$$D = \frac{7·2 \times 10}{0·01036 \times 59} = 117·6 \text{ A pro mm}^2$$

oder die ganz enorme Stromdichte von 1,176,000 A auf 1 □dm.

Vergleicht man damit die Stromdichten, welche bei metallurgischen Operationen ge-

*) Neues Journal der Chemie 1804, S. 560—563.

wöhnlich zur Anwendung kommen, wo 1 A/qdm schon recht beträchtlich genannt werden kann, so muss man allerdings staunen, dass es möglich ist, bei millionenmal grösserer Stromdichte noch zusammenhängende Metallteile zu erhalten; man muss sich darüber wundern, dass Zinnteilchen mit Vorliebe gerade nach einer Dimension hin anschiessen und nicht den bequemeren Weg suchen, in die Breite und Dicke zu wachsen.

Will man nun einen einzelnen oder nur wenige Krystalle in ihrem Wachstum beobachten, so ist es zweckmässig, die negative Elektrode in eine in die Zinnchlorürlösung tauchende Glasröhre einzuführen.

In ein Becherglas von 8 cm Höhe und 8 cm Breite wird eine oben und unten offene Glasröhre von 4 — 8 mm lichter Weite gebracht. Als Anode dient ein U-förmig ge-

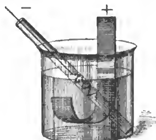


Fig. 1.

bogener Zinnstreifen, als Kathode ein beliebiger Draht, der in die Glasröhre gesteckt wird, und als Elektrolyt am besten eine etwas erwärmte, hochconcentrierte Zinnchlorürlösung.

Man wird nun bei geringerer Spannung beobachten, wie einzelne Kryställchen sich an den Draht ansetzen und zuweilen mit ziemlicher Geschwindigkeit wachsen. Ist die ursprüngliche Richtung des Krystalles die der Röhre, so wächst die Zinnlamelle mit grosser Behendigkeit bis zum Boden des Glases. Ist die Richtung eine andere, so verlängert sich der Krystall solange, bis derselbe an die Glaswandung der Röhre anstösst; in diesem Augenblicke schiesst an der Berührungsstelle zwischen Glas und Zinn auch schon ein neuer Krystall heraus, der ungefähr senkrecht zur ursprünglichen Richtung weiter wächst, bis er wieder die Wand der Röhre berührt. Derselbe Vorgang wiederholt sich nun mehrmals und man sieht vor seinen Augen in wenigen Secunden den Zinnkrystall im Zickzackwege bis zum Boden des Gefässes nach abwärts wachsen.

Bei höherer Potentialdifferenz geschieht es zuweilen, dass im Augenblicke, wo das Kryställchen an die Wand stösst, aus diesem eine ganze Reihe neuer Kryställchen herausschiessen, die alle in der gleichen Richtung ungefähr senkrecht zu der des Mutterkrystalles weiter wachsen.

Erhöht man die Potentialdifferenz an den Elektroden noch mehr, etwa auf 12 V., so bilden sich ganze Massen kleiner Kryställchen, die in kürzester Zeit abbrechen und in bunter Unordnung gleich Schneemassen, die von den Dächern fallen, zu Boden sinken.

Man könnte nun meinen, dass diese Zinnteilchen unten liegen bleiben und bald die Röhre verstopfen würden. Dies ist jedoch nicht der Fall, sondern das abgefallene und zu Boden gesunkene Zinn beteiligt sich an der Stromleitung, obgleich es nicht mit der negativen Elektrode in Berührung steht.

Jedes losgetrennte Zinnteilchen erhält Polarität, wird auf der der negativen Elektrode zugekehrten Seite aufgelöst und setzt an der entgegengesetzten Seite neues Metall an.

So kommt es, dass alles Zinn am Boden der Glasröhre, wenige Augenblicke nachdem es niedergefallen ist, auch verschwindet und dass der Boden des Becherglases nach einiger Zeit mit einer Vegetation von spiessigen Zinnkrystallen bedeckt erscheint.

Zuweilen beobachtet man schon an den herunterfallenden Zinnlamellen, dass dieselben auf der einen Seite aufgelöst werden und auf der anderen weiterwachsen, oder seitlich neue Kryställchen ansetzen.

Dieselbe Eigenschaft des Zinnes hat gelegentlich der Naturforscher-Versammlung in Wien Herr Prof. O. Lehmann gezeigt. Die Elektrolyse des Zinnchlorürs wurde dort auf einem kleinen Objektträger vorgenommen und das Bild davon mit Hilfe eines vortrefflichen Projektionsapparates an die Wand geworfen.

Durch zweckmässige Leitung der Elektrolyse erzeugte der Vortragende eine ganze Schar von Zinnteilchen, die gleichfalls alle an der Stromleitung teilnahmen. Je nachdem man nun den Strom in der einen oder anderen Richtung durch die Flüssigkeit gehen liess, wuchsen die Krystalle nach der einen oder anderen Richtung und wurden gleichzeitig am entgegengesetzten Ende in ebensolchem Masse aufgezehrt. Das Ganze erhielt dadurch das Aussehen eines Schwarmes von Fischen, der bald in der einen, bald in der anderen Richtung sich fortbewegt.

Ich möchte nun auf eine Reihe von Versuchen aufmerksam machen, die geeignet sind, die mitunter recht kräftigen Ströme, welche zwischen zwei verschiedenen Flüssigkeiten unter Anwendung eines einzigen Metalles auftreten, zu veranschaulichen. Auch hier ist das Zinn besser geeignet, als irgend

ein anderes Metall und es ist ja an ihm, die Reduktion eines Metalles durch sich selbst von Ch. Fr. **Buchholz***) im Jahre 1804 zuerst beobachtet worden.

Wenn man diese Versuche recht augenfällig gestalten will, so ist es zweckmässig, den Widerstand der Lösungen möglichst klein zu machen. Ich schneide zu diesem Ende das Blech des zum Versuche dienenden Metalles zu einer runden mit einem in einer Spitze endigenden Schwanze versehenen Scheibe.

Der Schwanz wird nun in der in der Figur angedeuteten Weise nach abwärts, die Spitze wieder nach aufwärts gebogen.



Figur 2.

Wird nun das Blech in der Weise in die konzentrierte Lösung des gleichen Metalles gebracht, dass nur Schwanz und Spitze in die Metalllösung eintauchen, die Scheibe aber sich frei über der Flüssigkeit befindet (es kann dies durch Aufhängen des Blechstückes an einem Streifen gleichen Metalles leicht erreicht werden), so ist alles geschehen, was zur Vorbereitung des Versuches nötig ist. Man braucht dann nur zweckmässig verdünnte Säure vorsichtig auf das Blech zu giessen, so dass die beiden Flüssigkeiten sich nicht mischen können und wird beobachten, dass, während die Scheibe sich auflöst, an der Spitze sich Krystalle des gleichen Metalles abscheiden.

Wie schon erwähnt, bietet die Abscheidung des Zinnes den schönsten Anblick. Ich verwende eine in der Wärme hergestellte, möglichst konzentrierte Lösung von Zinnchlorür, die auf dem Wasserbade warm gehalten wird. Das Zinnblech von oben beschriebener Form wird in der angedeuteten Weise mit dem Schwanze in die Chlorürlösung eingesetzt.

Giesst man nun vorsichtig konzentrierte Salzsäure auf das Blech, so dass beide Flüssigkeiten sich nicht mischen, was übrigens infolge der grossen Verschiedenheit der spec. Gewichte nicht zu befürchten ist, so wird man das überraschende Schauspiel beobachten können, dass ohne Einführung eines Stromes aus fremder Quelle das Metall aus seiner Lösung ausgeschieden wird in langen, spiessigen Krystallen, die mit solcher Behendigkeit anschiessen, dass binnen 1/4 Stunde die ganze Lösung von strahlenförmig von der Spitze aus wachsenden Zinnkrystallen durchsetzt erscheint. Ebenso wie das Zinn lässt sich auch das Cadmium aus der Lösung des Chlorürs in Kryställchen abscheiden; meistens jedoch erhält man es als dicken, den Schwanz des Bleches umhüllenden Schwamm.

Das Zink wird bei vorliegender Anordnung und Verwendung eines Zinkbleches und verdünnter Säure erst nach längerer Zeit aber auch in krystallinischer Form abgeschieden.

Kupfer und Silber in gleicher Weise aus dem Nitrate mit verdünnter Salpetersäure abgeschieden, bedecken den Schwanz des Blechstückes mit körnigen Krystallen.

Der Einfluss der Konzentration einer Metalllösung auf die Abscheidung des Metalles lässt sich zweckmässig an einer Kupfersufatlösung demonstrieren. Ich habe schon weiter oben bemerkt, dass konzentrierte Kupfersulfatlösungen, selbst wenn sie säurefrei sind, auch bei sehr bedeutenden Stromdichten das Kupfer in dichter, wenn auch grobkörniger Form abscheiden. Verdünnt man die konzentrierte Lösung nun mit dem 2—10-fachen Volumen Wasser, so erhält man leicht — in letzterem Falle schon bei ganz geringer Stromdichte — pulverige Niederschläge des Metalles.

Ebenso wird das Zink als Schwamm und nicht in Krystallform abgesetzt, wenn man eine konzentrierte Chorzinklösung mit der 4—8 fachen Menge Wasser verdünnt und dann elektrolysiert.

Ich möchte nun die vorliegende Abhandlung nicht schliessen, ohne darauf hinzuweisen, dass die von W. **Ostwald** unter dem Titel »Chemische Fernewirkung« in der Zeitschrift für physikalische Chemie 1892, g S. 540 beschriebenen Versuche in ganz vorzüglicher Weise geeignet sind, die Aufmerksamkeit der Zuhörer in hohem Masse zu fesseln.

*) Neues allg. Journal d. Chemie 1804, III. Bd., S. 324 und 423 — 434. Vergl. auch das neue, vortreffliche Werk von W. Ostwald »Elektrochemie, ihre Geschichte u. Lehre«, 3. Lief., S. 187.

DIE ELEKTROLYTISCHE GEWINNUNG VON NATÜRLICHEN FARBSTOFFEN.

Von *Dr. A. Foelsing.*

II.

Nachdem im vorigen Abschnitte die elektrochemische Darstellung des Hämateïns und Brasileïns besprochen wurde, wollen wir nun auch die Verwertung dieser Produkte näher erörtern.

Das hämateïnreiche Extrakt befindet sich erst auf dem Markte seit 1891. Es kann immerhin nicht geleugnet werden, dass die Einführung einige Schwierigkeiten verursachte, doch sind die Zeiten hinter uns, in welchen namentlich der Seidenfärber krasser Empiriker war. Die Crefelder Seidenfärber haben vorher auch schon mit Blauholz-, Kastanien-, Myrobolan-, Sumach-Extrakten gefärbt und beschwert; für feinere Artikel waren sie jedoch immer auf die Anwendung von „fermentiertem" Blauholze angewiesen. Die Verwendung des fermentierten Holzes ist heute auf ein Minimum herabgesunken, seitdem das Hämateïn, bezw. das hämateïnreiche Extrakt an dessen Stelle gerückt ist.

Früher wurden aus Frankreich Präparate unter dem Namen „Hématine" eingeführt, welche nach E. Dollfuss*) fast die gleichen Eigenschaften, wie das von Erdmann zuerst dargestellte Hämateïn haben sollten und angeblich durch Extraktion des fermentierten Holzes mit Äther dargestellt wurden. 15 Teile des braungelben, in kaltem Wasser leicht und vollständig löslichen Hématine sollen dieselbe Färbekraft haben, wie 100 Teile gutes Holz.

Es ist einleuchtend, dass man es hier mit einem sehr guten trockenen, gepulverten Campêche-Holzextrakt zu thun hatte, der vielleicht einige Prozente Hämateïn enthalten haben dürfte; denn hämateïnreiches Extrakt, bezw. Hämateïn ist in kaltem Wasser schwer löslich. Das brasileïnreiche Rotholzextrakt, bezw. das Brasileïn ist noch nicht im Handel zu haben.

Wie bekannt, findet das Brasilin in Form von Rotholzextrakt eine ausgedehnte Anwendung in der Farbentechnik. Es wird sowohl in der Wollen-, als in der Baumwollenfärberei angewendet und fixiert sich auf der Faser als Rot nur in Form seiner Lacke. Man erhält reine und feurige Nüancen, wenn man mit geklärtem Extrakte arbeitet, dieselben stehen denen des Alizarinlacks bezüglich der Schönheit in keiner Weise nach, sind aber von geringerer Solidität. Als Beizen dienen Alaun und Zinnsalz. Auf mit Kaliumbichromat gebeizter Wolle erhält man mit Rotholzextrakt ein schönes Braun. —

Wie schon in Abschnitt I erwähnt wurde, steht das Brasileïn zum Brasilin in ähnlichen Beziehungen, wie das Hämateïn zum Hämatoxylin. Es entsteht aus Brasilin durch Oxydation der alkalischen Lösung an der Luft, ferner durch Einwirkung von salpetriger Säure auf dasselbe und schliesslich durch elektrochemische Oxydation der frischen Rotholzabkochung.

Das Brasileïn fixiert sich analog dem Brasilin mit Hilfe von Thonerdebeizen, übertrifft dasselbe jedoch beträchtlich an Färbevermögen, ca. um 20 pCt., an Schönheit der Nüance und an Solidität. Ganz übereinstimmend hiermit verhält sich das brasileïnreiche Extrakt zum gewöhnlichen Rotholzextrakte. — —

Die Verwendung des hämateïnreichen Blauholzextraktes erstreckt sich hauptsächlich auf Baumwolle, Seide und Wolle.

Baumwolle. Die Methoden, nach welchen Blauholzschwarz auf Baumwolle erzeugt wird, sind sehr zahlreich und benutzen wir in Folgendem einige Aufzeichnungen von E. von Cochenhausen. Diese Methoden beruhen alle darauf, dass die Baumwolle zuerst mit einem Eisensalze gebeizt und hierauf mit einer Lösung des Extraktes gefärbt wird. Die Baumwolle wird einige Zeit in die kalte Lösung (spec. Gew. 1,025) von schwefelsaurem oder salpeterschwefelsaurem Eisenoxyd, welche gewöhnlich als salpetersaures Eisen bezeichnet werden, eingelegt, hierauf ausgedrückt und mit einer kalten Lösung von Soda oder Kalkmilch behandelt. Zuweilen verwendet man eine Lösung von holzessigsaurem Eisenoxydul oder, für sehr billige Waren, von Eisenvitriol und verfährt auf dieselbe Weise, wobei die Oxydation des durch Soda in der Faser abgeschiedenen Eisenoxydulhydrates zu Eisenoxydhydrat durch den Sauerstoff der Luft erfolgt. Nach einer anderen Methode wird anstatt Eisenoxydhydrat gerbsaures Eisenoxyd auf der Faser befestigt. Man behandelt die Baumwolle zuerst mit einer kalten Lösung von 30 bis 40 pCt. (des Baumwollengewichtes) Sumach oder einer gleichwertigen Menge eines anderen gerbsäurehaltigen Materiales und hierauf ohne vorher zu waschen, mehrere Stunden lang mit einer Lösung von salpetersaurem oder holzessigsaurem Eisen (spez. Gew. 1,01—1,02). Zwischen

*) Polyt. Journ. 237, 464.

beiden Bädern schiebt man sehr oft ein solches von Kalkwasser ein, wodurch unlösliches gerbsaures Calcium in der Faser entsteht, welches mit dem schwefelsauren Eisenoxyd sich umsetzt zu gerbsaurem Eisenoxyde, Gips und basischem Eisensulfate. Die Anwendung von Kalkwasser oder eines lauwarmen Kreidebades kann auch nach der Behandlung mit der Lösung des Eisensalzes erfolgen. Zuweilen verwendet man auch eine Mischung von holzessigsaurem Eisenoxydul und essigsaurem Aluminium als Beize und bewirkt in diesem Falle die Abscheidung der Oxyde durch Anwendung einer verdünnten Lösung von phosphorsaurem oder arsensaurem Natrium.

Wenn Catechu als Gerbsäurematerial angewendet wird, so bringt man die Baumwolle in die kochende Catechulösung und lässt sie in derselben, bis das Bad erkaltet ist. Vor der Anwendung des Eisenbades behandelt man die Baumwolle mit einer heissen Lösung von doppeltchremsaurem Kalium (5 g auf 1 Liter Wasser). Nachdem auf die eine oder andere Weise die Baumwolle gebeizt worden ist, wird sie in die kalte Farblösung eingelegt, welche nach und nach bis zum Kochen erhitzt wird. Durch Zusatz von etwas Gelbholz oder Quercitron erhält das Schwarz einen bräunlicheren Stich und mehr Tiefe. Das durch den Beizprozess auf der Faser erzeugte Eisenoxydhydrat bildet mit dem Hämateïn die schwarz gefärbte Verbindung Hämateïneisenoxyd. Das noch in der Farbflotte eventuell enthaltene Hämatoxylin wird durch das Eisenoxyd, welches hierbei in Eisenoxyduloxyd übergeht, zu Hämateïn oxydiert. Setzt man dem Farbbade etwas Kupfervitriol zu, so entsteht durch Bildung einer Hämateïnkupferverbindung ein blaustichiges Schwarz. Nach dem Ausfärben in der Farbstofflösung nimmt man die gefärbte Baumwolle noch durch eine 60° warme Lösung von doppeltchromsaurem Kalium. Hierdurch werden die noch vorhandenen Eisenoxydulverbindungen oxydiert und gleichzeitig Hämateïnchromoxyd gebildet, wodurch die Farbe intensiver und widerstandsfähiger wird.

Die gefärbte Baumwolle wird nun noch gewaschen und schliesslich mit einer lauwarmen Seifenlösung behandelt, wodurch das Schwarz Feuer und die blaue Blume erhält und die Baumwolle weicher und griffiger wird.

Es bestehen nun noch eine Reihe anderer Methoden, deren Aufzählung hier zu weit führen würde.

Eine sehr ausgedehnte Verwendung findet das hämateïnreiche Extrakt zum Übersetzen des Küpen-Blaues, um bei einem geringen Indigoverbrauche dunkle Farben zu erzeugen. —

Wolle. Vor der Einführung des doppeltchromsauren Kaliums in die Färberei war das Vitriolschwarz fast das einzige Schwarz, welches auf Wolle gefärbt wurde. Man kann es auf drei verschiedene Methoden erzeugen. Die Wolle kann mit Eisenvitriol angesotten und mit Blauholz gefärbt werden, oder man kocht die Wolle zuerst in einer Blauholzlösung und behandelt sie hierauf mit Eisenvitriol. In beiden Fällen wendet man ausser Eisenvitriol auch noch Kupfervitriol an. Nach der dritten Methode wird die Blauholzlösung mit einer Lösung von Eisenvitriol und Kupfervitriol gemischt, der entstandene Niederschlag in Oxalsäure gelöst und in dieser Lösung die Wolle gefärbt.

Das dauerhafteste Schwarz auf Wolle ist das sogenannte Chromschwarz, welches durch Ansieden der Wolle mit doppeltchromsaurem Kalium und Schwefelsäure mit und ohne Zusatz von Weinstein oder mit Chromalaun und Weinstein, Weinsäure oder Oxalsäure und darauf folgendes Färben in Blauholz erzeugt wird. Im Allgemeinen verwendet man 3 pCt doppeltchromsaures Kalium und 1 pCt engl. Schwefelsäure und erhält das Beizbad 1 bis $1^1/_2$ Stunden lang im Kochen. Man lässt die Wolle vor Licht geschützt in der Flüssigkeit liegen, bis dieselbe erkaltet ist, wäscht und färbt sie mit einer Lösung von etwa 5 pCt Extrakt 1 bis $1^1/_2$ Stunden lang bei 100°. Diese allgemeine Vorschrift wird je nach der Nüance, welche man erzielen will, etwas abgeändert. Setzt man dem Farbbade etwa 2 pCt Gelbholzextrakt hinzu, so entsteht ein Schwarz mit grünem Scheine, welcher noch verstärkt werden kann, wenn man beim Ansieden mit doppeltchromsaurem Kalium zu dem Bade etwas Alaun (3 bis 4 pCt) hinzufügt. Wenn das Schwarz einen violetten Stich haben soll, dann setzt man, nachdem das Blauschwarz entstanden ist, zu der Farbflotte 1 bis 2 pCt Zinnchlorür und kocht 10 bis 20 Minuten lang.

Das Blaufärben der Wolle mit Blauholz wird ausgeführt, um das teure Küchenblau nachzuahmen oder um dieses bei nur geringem Verbrauche an Indigo doch dunkel zu erhalten. —

Seide. Rohseide wird, um eine vollkommene Befeuchtung zu bewirken, mit einer 40—50° warmen Sodalösung behandelt und gewaschen. Hierauf gelangt die Seide eine Stunde lang in eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd (1,08 spez. Gew.) und alsdann wieder in eine 40° warme Sodalösung. Diese Operationen werden je nach der gewünschten Farbe und der Beschwerung, welche der Seide erteilt werden soll, drei- bis viermal wiederholt. Abgekochte Seide wird abwechselnd mit einer kalten Eisenlösung von 1,25 spez. Gew., mit kaltem und alsdann mit

warmem Wasser behandelt. Nach sieben- bis achtmaliger Wiederholung folgt ein kochendes Seifenbad. Die so gebeizte Seide wird mit hämateïnreichem Extrakte für Schwarz mit Blaustich, für Kohlschwarz mit ausserdem noch etwas Gelbholz gefärbt. Um eine sehr stark beschwerte Seide herzustellen, wendet man noch Bäder von holzessigsaurem Eisen und gerbsäurehaltigen Substanzen, Eichenholzextrakt, Kastanienextrakt, Catechu etc., ferner Ferrocyankalium und schliesslich, um die Seide weich zu machen, eine Olivenölemulsion an. Eine in dieser Weise gefärbte Seide enthält zuweilen nur 25 pCt Seidensubstanz, während die Hauptmasse aus Eisenverbindungen der Gerbsäure und des Hämateïns, aus Berlinerblau, aus Öl und aus Wasser besteht.

Schönes Chromschwarz kann sehr einfach dargestellt werden, indem man die Seide mit Seife abzieht, gut in warmem Wasser wäscht, dann eine Stunde lang in einer Lösung von chromsaurem Kupfer in Ammoniak behandelt, hierauf spült und in hämateïnreichem Blauholzextrakte ausfärbt. —

Dadurch, dass wir heute eine ganze Anzahl von soliden, schönen roten Theerfarbstoffen aufzuweisen haben, ist die Verwendung des Rotholzes und seines Extraktes nur noch eine sehr begrenzte.

Rotholz und dessen Extrakt dienen heute fast nur zum Nüancieren oder in der Wollenfärberei zur Herstellung des Holzbrauns. Es hat somit die elektrochemische Darstellung des brasileïnreichen Extraktes und des Brasileïns vorwiegend theoretisches Interesse, wie diejenige der Farbstoffe des Sandelholzes, Fisetholzes und vieler anderer sogenannter natürlicher Farbstoffe. —

Von grossem praktischen Werte halten wir die Herstellung des elektrolytisch geklärten Quebrachoextraktes und des Quebrachobrauns.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass mit Quebracho gegerbtes Leder an der Luft und am Lichte nachdunkelt und kann man dieselbe Erscheinung bei dem frischgeraspelten Holze in noch viel grösserem Massstabe beobachten. Das frischgeraspelte Holz ist schwach lederfarbig und wird namentlich durch Fermentation bei gleichzeitiger Oxydation intensiv dunkelrotbraun.

Quebrachoholz und dessen Extrakte finden vermöge des hohen Gerbstoffgehaltes (Holz hat ca. 25 pCt, festes Extrakt ca. 70 pCt gerbende Substanz) ausschliesslich in der Gerberei Verwendung, wir tragen aber gar kein Bedenken, das Quebrachoholz, bezw. das Quebrachoextrakt dem Färber auf das Wärmste zu empfehlen; denn das Quebracho enthält einen ausgezeichneten, soliden braunen Farbstoff. Leider hat man sich trotz des Mangels einer grösseren Anzahl brauchbarer brauner Theerfarbstoffe um das Quebrachobraun bis jetzt noch garnicht gekümmert.

Der mit Alaun, Eisen- und Chromsalzen lackbildende Farbstoff ist das Quebracheïn, welches sich aus dem im frischen Holze als Glucosid befindlichen Quebrachin durch Fermentation, bezw. Oxydation entwickelt. Durch stärkere Oxydation bilden sich im Wasser unlösliche, schwarzbraune Schmieren.

Das Quebracheïn scheidet sich aus konzentrierten wässerigen Laugen des Quebrachoholzes von Loxopterygium Lorentzü Gr. (Quebracho colorado) beim Erkalten als rotbrauner, amorpher Körper aus, welcher sich schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser auflöst, die Lösung reagiert sauer. Aus Äther krystallisiert das Quebracheïn in feinen weissen Nadeln, die sich jedoch rasch bräunen. Es schmilzt bei 152° unter Zersetzung. In der wässerigen Lösung entsteht mit Eisenchlorid und essigsaurem Natrium ein grünlich-schwarzer Niederschlag; essigsaures Kupfer bildet einen dunkelbraunen, essigsaures Chromoxyd einen dunkelbraunen, doppeltchromsaures Kalium einen dunkelbraunen, Alaun, schwefelsaure und essigsaure Thonerde bilden einen rotbraunen Niederschlag.

Es ist nun freilich zu berücksichtigen, dass das Quebrachoholz eine erhebliche Menge unlöslicher und schwerlöslicher Verbindungen enthält, welche sich jedoch gut entfernen lassen. Namentlich kommt hier ein harzartiger Körper in Betracht, der beim Abkühlen der Brühen zuerst ausfällt und ist auf dieses Verhalten bei der Darstellung des Quebracheïns wohl zu achten.

Man verfährt alsdann am besten zur Herstellung im Kleinen folgendermassen:

Frischgeraspeltes Quebrachoholz (Hirnschnitt) wird mit kaltem Wasser unter zwei Atmosphären Druck extrahiert. Die Brühe, welche ca. 3° Bé stark ist, wird der Elektrolyse unterworfen, es schlägt sich alsdann an der Anode sämtliches Quebracheïn als dunkelrotbrauner Schlamm nieder; man entfernt den Schlamm von der Elektrode, trocknet denselben auf Chamotteplatten, löst in Äther und lässt auskrystallisieren. Es resultiert das Quebracheïn als ein weisses, fein nadelförmiges Produkt, welches an der Luft rasch braun wird. —

Zur technischen Gewinnung des Quebracheïns verfährt man, wie nachstehend:

1) Extraktion des Quebrachoholzes;
2) Entharzung der Brühen;
3) Elektrolyse der entharzten Brühen;
4) Trennung des Niederschlages von den Brühen; (die Brühe wird zur Gewinnung

von entfärbtem, geklärten Quebrachoextrakte eingedampft). Die Trennung geschieht vermittelst Filterpresse und erhält man den Farbstoff als festen Kuchen;

5) Trocknen des Kuchens;
6) Pulverisieren.

Das Quebracheïn dürfte dem Catechu scharfe Konkurenz bereiten, da das Quebracheïn ein wertvolleres, ausserdem billigeres Braun als das Catechu liefert und wird es Verwendung, sowohl in der Färberei als auch Druckerei von Baumwolle und Wolle finden.

BESTIMMUNG VON DIAPHRAGMEN-WIDERSTÄNDEN.

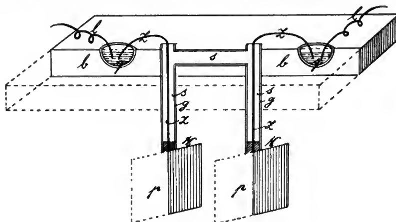
(Aus dem elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.)

Von *Dr. Fritz Krüger.*

Vorläufige Mitteilung.

Gelegentlich einer anderen Untersuchung, die ich auf Veranlassung des Herrn Professors von Knorre unternahm, trat die Notwendigkeit an mich heran, den innern Widerstand der angewendeten porösen Diaphragmen in Betracht zu ziehen. Streng wissenschaftlich genommen ist es allerdings falsch vom Widerstand der Diaphragmen zu sprechen, denn dieselben, wenigstens soweit sie hier in Betracht kommen, sind Nichtleiter der Elektrizität, Ihr Widerstand ist also $= \infty$: man kann daher nur den Widerstand bestimmen, den der angewendete Elektrolyt im Innern der Zellenwandung durch diese erhält. Der Kürze wegen will ich diesen Widerstand mit „Diaphragmenwiderstand" bezeichnen, indem ich dabei dem Vorgange Wiedemanns folge (cf. Wiedemann, Elektrizität I, 459). Die Widerstandsbestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, dass durch die von Kohlrausch angegebene Brückenkombination mit Telephon zunächst der Widerstand des Elektrolyten, dann derselbe und der des Diaphragmas zusammen gemessen wurde, die Differenz beider sollte dann den Widerstand des Diaphragmas ergeben (cf. Wiedemann, Elektrizität l. c.). Als Elektroden benutzte ich nach der Vorschrift von Kohlrausch sorgfältig platinierte Platinbleche.

Um dieselben in der einmal angebrachten Stellung unverrückt festzuhalten, um also unter stets gleichen Bedingungen zu messen, schob ich die Zuleitungsdrähte *z* der Elektroden *p* durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr *g* entsprechender Weite, welches an den Winkeln in der Gebläseflamme aufgeblasen war, befestigte sie in beiden Schenkeln mittels kleiner Korke *k*, welche gleichzeitig das Rohr gegen die Flüssigkeit abschlossen und füllte den übrigen Teil des Glasrohres mit geschmolzenem Siegellack *s*; das Ganze montierte ich auf einem kleinen Brettchen *b*, auf welchem ich noch 2 Quecksilbernäpfchen *q* anbrachte, in welche die Elektrodendrähte und die Stromleitungsdrähte *l* eintauchten. Auf diese Weise liessen sich die verschiedenen



Figur 3.

Widerstände messen, ohne die Verbindungen unterbrechen zu müssen und die Entfernung der Elektroden voneinander, sowie ihre Bespülungsflächen durch den Elektrolyten waren bei allen Messungen dieselben. Anstatt des ⊓-Rohres kam man natürlich ebensogut ein H-Rohr verwenden, um darin die Elektroden zu befestigen. Gemessen wurde der Widerstand von Thon- und Porzellanzellen verschiedener Herkunft, als Elektrolyten dienten dabei Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlornatrium, Chlorkalium und Natriumsulfat, alle in sehr verdünnter wässriger Lösung. Für jede Bestimmung wurde eine neue, aber möglichst gleichartige Zelle verwendet mit Ausnahme derjenigen, welche zur Messung mit Salpetersäure gedient hatten. Bei diesen wiederholte ich, nachdem durch sorgfältiges Auslaugen die Säure entfernt war, den Versuch mit Chlornatriumlösung. Die Zellen wurden vor dem Messen mit dem Elektrolyten gefüllt und und so lange stehen gelassen, bis der Scherben vollständig durchtränkt war und die Flüssigkeit aussen herabtropfte; die Temperatur war bei allen Versuchen die nämliche, die Scherbenstärke war allerdings nicht ganz gleichmässig, doch handelte es sich meist nur um Differenzen, welche 1 mm nicht erreichten.

Die gewonnenen Resultate haben insofern nur eine relative Bedeutung, als immer nur der Teil des Diaphragmas gemessen wurde, welcher sich zwischen den Elektroden befand, doch wurde durch Wiederholung der Messung an verschiedenen Stellen möglichst ein Durchschnittswert zu erhalten gesucht.

Die Ergebnisse der Messungen habe ich in folgender Tabelle veranschaulicht:

Lauf. No.	Art der Zelle	Scherbenstärke mm	Gemessener Wiederstand der Zelle in Ω bei				
			HNO_3	H_2SO_4	NaCl	KCl	Na_2SO_4
1	gewöhnl. Thonzelle f. galvan. Elemente	3—4	0,45	0,60	0,60	—	—
2	kleine Thonzelle anderer Herkunft	4—5	0,65	1,35	1,55	1,90	6,00
3	Porzellanzelle No. I	4	1,05	1,15	1,90	3,70	11,00
4	Porzellanzelle No. II	3	1,20	1,40	1,70	3,00	9,00
5	Porzellanzelle No. III	4	0,95	1,10	2,00	2,90	7,00
6	Porzellanbecher	2	0,85	0,50	1,00	2,00	7,00

Aus dieser Tabelle geht deutlich hervor, dass der Widerstand der Zelle mit dem Widerstande des Elektrolyten wächst; es ist das allerdings insofern vorauszusehen, als der Widerstand der Leiter proportional ist deren Länge und umgekehrt proportional deren Querschnitt, und durch die poröse Zwischenwand wird der gemessene Querschnitt der Elektrolyten ja erheblich verengert.

Derartige Messungen scheinen also sehr geeignet, die Porosität der Zellen zu bestimmen, vorausgesetzt natürlich, dass die benutzten Lösungen keine chemische Einwirkung auf das Material des Diaphragmas ausüben, sowie auch, dass Endosmose oder Dialyse nicht Änderungen im spezifischen Leitvermögen verursachen. Es muss dann der Widerstand des Diaphragmas proportional dem spezifischen Widerstande des Elektrolyten wachsen. Inwieweit dies der Fall ist, wird die begonnene genaue Untersuchung zeigen, über welche ich voraussichtlich in Kurzem werde berichten können.

Bei obigen Messungen bin ich aufs Beste von Herrn Dr. Pückert unterstützt worden.

REFERATE.

Die Elektrolyse und Polarisation von Salzgemischen. (Electrical Review 1895. 907. 442.)

Wenn ein Gemisch zweier Salze der Elektrolyse unterworfen wird, so besteht nach Buff immer ein bestimmtes Verhältnis zwischen den Beträgen der von jedem derselben durch den Strom zersetzten Menge und dieses Verhältnis ist von der angewandten Stromstärke unabhängig. Nun wies 1890 L. Houllevigue*) nach, dass dieses Gesetz nicht ganz genau zutrifft, sondern durch das mögliche Eintreten von Sekundärreaktionen kompliziert wird, und dass, wenn man die Sekundärreaktionen proportional der Zeit annimmt, das Verhältnis eine hyperbolische Funktion der Stromstärke sein sollte. Es werden zwei Versuche beschrieben, bei denen wässrige Lösungen der Sulfate von Zink und Kupfer mit wechselnder Stromstärke und einer konstanten Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden (1) und dann (2) mit konstanter Stromstärke und wechselnder Potentialdifferenz elektrolysiert werden. Bei einer Lösung, welche per Liter 37,5 Gramm Zink und 0,968 Gramm Kupfer enthielt, verursachte bei einer Potentialdifferenz von 6,94 Volts eine Änderung von 0,0165 auf 0,0506 Ampères ein ständiges Wachsen im Verhältnis Zn/Cu von 1,15 bis 5,64. Mit 48,1 Gramm Zink und 2,30 Kupfer im Liter und einer Potentialdifferenz von 7 Volt gab ein Wachsen der Intensität von 0,0104 Ampère auf 0,0365 ein Steigen im Verhältnis Zn/Cu von 0,74 auf 1,58. Houllevigue nahm deshalb an, dass das Verhältnis zwischen den zersetzten Jonen stark mit der Stromstärke wechselt, ein Resultat, das mit dem von Buff mit Salzsäure und Schwefelsäure erhaltenem beträchtlich differierte. Er hielt es daher für wahrscheinlich, dass die Elektrolyse gemischten Zink- und Kupfersulfates durch Sekundärreaktionen kompliziert wird, und wenn man Buff's Gesetz als wahr annimmt,

*) Comptes Rendus CX. 637—640.

und ebenso annimmt, dass zwischen dem zersetzten Zink und Kupfersulfat Sekundärreaktionen statthaben, die der Zeit proportional sind, so lässt sich zeigen, dass das Verhältnis Zn/Cu mit der Intensiät des Stromes wachsen sollte. Bei konstanter Stromstärke, aber einer von 3,25 bis 5,55 Volts und von 2,85 bis 5,26 Volts schwankenden Potentialdifferenz bleibt das Verhältnis Zn/Cu dasselbe, ausser wenn sich die E. M. K. dem Zersetzungsminimum des Messings nähert.

In einer weiteren Publikation**) zeigt Houllevigue, dass bei der Elektrolyse von Gemischen der Sulfate von Zink und Kupfer das Verhältnis Zn/Cu thatsächlich mit dem Strome wächst und eine hyperbolische Funktion der Stromstärke ist. Buff's Gesetz ist daher nur annähernd genau, wenn die Stromstärke genügend gross ist.

Houllevigue findet, dass wenn Gemische verschiedenartiger Zusammensetzung elektrolysiert werden, die zersetzte Gewichtsmenge des vollständiger elektrolysierbaren Körpers regelmässig mit dem dem Gemische zugesetzten Anteile wächst, ausgenommen, wenn der ganze vorhandene Anteil sehr klein ist. So wächst, wenn zu einer bestimmten Menge Zinksulfat Kupfersulfat in Anteilen zugesetzt wird, welche in arithmetischer Progression wachsen und die Gemische unter vergleichbaren Bedingungen wachsen, das Gewicht des niedergeschlagenen Kupfers ebenfalls in arithmetischer Progression.

Die in einem Gemische zweier Salze hervorgebrachte Polarisation hängt selbst dann von der Natur der Konstituenten ab, wenn nur einer derselben elektrolysiert wird. Sie vermindert sich im Verhältnis des Gewichtes des elektrolysierbaren Konstituenten, ausser wenn der thatsächlich vorhandene Anteil nur klein ist. Houllevigue glaubt, dass Lippmann's Gesetz der Depolarisation einer Elektrode, die in einem Gemische, das eines ihrer Salze enthält, sich befindet, nur für sehr geringe Ströme anwendbar ist.

Zum Schlusse erörtert Houllevigue das Verhältnis, welches er als zwischen der Natur der elektrolytischen Niederschläge und der entsprechenden Polarisation bestehend annimmt, ein Verhältnis, das er selbst ein „theoretisches" nennt. A.

Elektrischer Sammler mit Antimon als Kathode. G. Darrieus. (Elektrot. Anz. 1895. 37. 662.)

Die negative Elektrode dieses Sammlers besteht aus schwammartigem Antimon, die positive entweder aus Bleisuperoxyd oder aus in geeigneter Weise oxydiertem Antimon. Als Elektrolyt dient mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser.

Die Vorzüge, welche sich aus der Verwendung schwammartigen Antimons ergeben, sollen die folgenden sein:

1. Das geringe Gewicht, welches die Aufspeicherung und die Abgabe derselben Energie bei geringerer Last ermöglicht.

2. Die negativen Elektroden aus schwammartigem Antimon können unter dem Einfluss der Lokalwirkungen keine Schwefelverbindung eingehen.

3. In Folge ihres grösseren mechanischen Widerstandes können die negativen Platten aus einem Stück hergestellt werden, welche sich ohne Rahmen selbst tragen.

Ausserdem sind die Körper, welche unter dem Einfluss der Lade- und Entladeströme entstehen, in dem Elektrolyten unlöslich, so dass die Dauerhaftigkeit der Elektroden noch erhöht und ein guter Wirkungsgrad des Sammlers gesichert wird.

Das schwammartige Antimon kann nach drei verschiedenen Methoden dargestellt werden:

1. durch die Zersetzung eines Salzes, eines Oxydes oder einer anderen Verbindung dieses Metalles sowohl auf elektrolytischem, als auf chemischem Wege;

2. durch die Zersetzung einer Antimonlegierung auf chemischem oder elektrolytischem Wege.

In diesen beiden Fällen wird das schwammartige Metall in Stücken beliebiger Gestalt erhalten, wobei allerdings das Produkt zunächst zusammengepresst werden muss, wenn nicht von der Legierung ausgegangen wird;

3. durch die Fällung des Antimons aus einem seiner Salze, welches in Lösung gebracht ist, und nachherige Verdichtung des erhaltenen Niederschlages.

Diese Verfahren sollen in Nachstehendem näher erläutert werden.

1a) Man nimmt z. B. Antimonoxydul für die Kathode, während die Anode aus einer leitenden, in dem Elektrolyt nicht löslichen Platte besteht. Das Ergebnis wird sein, das einerseits die Anode oxydiert und andererseits das Antimonoxydul zu schwammartigem Antimon reduziert wird. Es ist also letzteres somit auf elektrolytischem Wege hergestellt worden.

1b) Man geht gleichfalls von Antimonoxydul aus und setzt eine Batterie aus Antimonoxydul, Zink und durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser zusammen, worauf man Kurzschluss herstellt. Das Endresultat der chemischen Wirkung besteht in der Auflösung des Zinkes in Form von Zinksulfat und in der Reduktion des Antimonoxyduls zu schwammartigem Antimon. Letzteres ist somit auf chemischem Wege erhalten worden.

Die Verdichtung kann durch Schmelzen oder durch Druck, vielleicht unter Zuhilfenahme eines Bindemittels, bewerkstelligt werden.

2a) Man nimmt eine Legierung von Antimon mit einem anderen Metall, welches in einer das Antimon nicht angreifenden Säure löslich ist, z. B. mit Zinn oder Zink, wobei Salz- oder Schwefelsäure als Säuren Verwendung finden.

Eine Legierung von Antimon und Zinn in sehr veränderlichen Verhältnissen wird unter der Einwirkung der Salzsäure eine Lösung von Zinnchlorür ergeben, wobei das Antimon in schwammartigem Zustande zurückgelassen wird. Der Grad der Porosität des letzteren hängt von dem Verhältnis ab, nach welchem die beiden Metalle legiert wurden.

2b) Man stellt eine galvanische Verbindung derart her, dass die Legierung als negative Elektrode dient. Wenn man zur positiven Elektrode irgend einen depolarisierend wirkenden Stoff, wie z. B. Bleisuperoxyd, und als Flüssigkeit mit Schwefel-

**) Annales de Chimie et de Physique. 7. 351.

säure angesäuertes Wasser verwendet und unter Einschaltung eines äusseren Widerstandes den Strom schliesst, so wird das Endresultat eine Auflösung des Zinns in Form von Zinnsulfat sein. Nach mehrmals wiederholten Ladungen und Entladungen mit Auswechselung der Flüssigkeit erreicht man schliesslich die vollständige Ausscheidung des bei der Legierung zugesetzten Metalles, und das Antimon wird allein in schwammartigem Zustande auf der negativen Elektrode verbleiben.

3. Nimmt man z. B. ein lösliches Antimonsalz, z. B. das Trichlorür, und bringt dasselbe in Lösung, so wird sich das Antimon aus seiner Verbindung durch Zinn, Eisen und überhaupt durch alle relativ elektropositiven Metalle ausscheiden lassen. Diese Reaktion kann sowohl auf chemischem als elektrolytischem Wege eintreten, und das Schlussergebnis ist ein äusserst voluminöser Niederschlag von Antimon, welches in der Form von Moos auftritt. Dieser Niederschlag wird zu einer geeigneten Form verdichtet, um ein festes, aber immer noch sehr sehr schwammartiges Stück zu erhalten.

Welcher Art auch immer das Verfahren zur Herstellung des schwammartigen Antimons sein möge, so werden doch immer entweder ganze Platten erzielt, welche mit oder ohne Rahmen benutzt werden können, oder kleine Plättchen von beliebiger Form, welche auf einem leitenden Träger (Blei, Bleiantimon u. s. w.) auf irgend welche Weise befestigt werden können, wie z. B. mit Hilfe eines geeigneten Gitters.

Man kann auch zunächst die Zellen eines Gitters mit einem Brei ausfüllen, welcher das zur Herstellung des schwammartigen Antimons dienende Salz enthält und durch ein geeignetes Bindemittel, wie z. B. Collodium, Glycerin oder andere harzartige Bindemittel, zusammengehalten wird. Man kann dem Brei durch Pressung eine grössere Dichte geben. Ist die Platte auf diese Weise fertig gestellt, so erübrigt es nur noch, das Salz mit Hilfe eines der oben angegebenen Mittel zu reduzieren.

Wenn man kleine Plättchen zur Einfügung in ein Gitter herstellt, so empfiehlt es sich, dieselben vor der Einfügung leicht zu oxydieren; man verhindert auf diese Weise den sonst leicht eintretenden Übelstand, dass ein Teil des schwammartigen Metalles zusammenschmilzt.

Die positiven Elektroden können, wie schon erwähnt, entweder aus Bleisuperoxyd hergestellt werden, oder auch durch die Oxydation des schwammartigen Antimons selbst. Zur Herbeiführung dieser Oxydation kann man das schwammartige Antimon als Anode bei Verwendung durch Schwefelsäure angesäuerten Wassers wählen und die Kathode aus irgend einem Metall, Kohle oder anderer leitende Masse bilden. Das entstehende Oxyd muss natürlich in dem angesäuerten Wasser unlöslich sein.

Die Sammler können selbstverständlich mit porösen Wänden irgend welcher Art ausgerüstet sein.

Der Sammler ist dem Erfinder im Deutschen Reiche unter Nr. 81080 patentiert. *β.*

Elektrolyse des Chlornatriums. Cassel. (Berg- u. Hüttenm. Ztsch. 1895. 15. 133 n. Teknisk Tidskrift).

Die technischen Schwierigkeiten bei diesem Prozesse sind besonders folgende:

1. Gute, widerstandsfähige Anoden zu erlangen;
2. die Wiedervereinigung der Zerlegungsprodukte und die davon abhängige Bildung von Hypochloriden und Chloraten zu verhindern.
3. eine möglichst reine und konzentrierte Alkalilauge zu erhalten.

Verf. bespricht die einzelnen zur Abhülfe eingeschlagenen Verfahren und bemerkt bezüglich der Anwendung von Quecksilber als Kathode, dass damit ein theoretisch ganz korrekter Weg betreten wurde. Arrhenius hat gezeigt, dass die Zeit, welche vergeht, ehe die erste Wasserstoffblase bei der Elektrolyse von Alkalisalzen von einer Hg-Kathode abgeht, im Allgemeinen 20 Sekunden nicht übersteigen dürfte; infolgedessen ist ein Abzapfen von Hg ein Verhältnis zur Amalgambildung unrationell; trotzdem scheinen diese Kathoden die Frage befriedigend zu lösen.

So hat die Aluminiumfabrik zu Oldbury eine Versuchsanstalt errichtet. Das Bad besteht aus drei, nach unten zu durch schmale dem Boden entlang gehende Öffnungen in den Zwischenwänden verbundenen Zellen. Der Boden ist mit Quecksilber, dass die Zellen also hydraulisch abschliesst, bedeckt. Durch die horizontal liegenden Kohlenanoden tritt der Strom in die äusseren Zellen, durch die Chlornatriumlösung zum Quecksilber und durch dieses in die innere Zelle, in der die Alkalilauge sich befindet, durch welche er zu der ebenfalls horizontal angeordneten Eisenanode geht. Das sich bildende Amalgam bringt man durch oscillierende Bewegung in die Kathodenzellen. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema;

Im Anodenraum . . . . . . NaCl =
Na + (aus der Hg-Kathode) Cl- (aus der C-Anode)
und im Kathodenraum . . NaOH =
Na + O (aus der Fe-Kathode) H (aus der Hg-Anode)
und aus der Hg-Anode . . . . OH + Amalgam = Na OH
„ „ „ Fe-Kathode . . . $Na + H_2O = NaOH + H$

Bei der Behandlung des Amalgams nach dieser Methode verwendet man offenbar weniger elektrische Arbeit, als beim Behandeln desselben mit Wasser ausserhalb der Elektrolyse.

Man erhält angeblich in einem 6 Fuss langen, 3 Fuss breiten und 6 Zoll hohem Bade:

Zerlegtes Salz	1058 g stündlich
Alkali	724 „ „
Chlor	642 „ „
Zerlegtes Salz per Ampèrestunde	1,92 g
„ „ „ Watt	0,48 „

Die Anlage enthält 30 solche Zellen und es werden pro Tag 1200 Pfd. engl. reines Natronhydrat und 1000 Pfd. Chlor mittelst einer Maschine von 110 indic. Pferdekräften geliefert, ein sehr günstiges Resultat, das beweist, dass man unter günstigen Verhältnissen fasst 90 pCt. des theoretischen Ausbringens per Watt erhalten kann. Kr.

Zur elektrolytischen Bestimmung der Mangans. Max Gröger. (Ztsch. f. ang. Chemie. 1895. 9. 253.)

Verf. hat, um die Zusammensetzung des elektrolytisch abgeschiedenen Manganhyperoxydes genau zu bestimmen, dieses jodometrisch gemessen, da er von der Überlegung ausging, dass die Wägung geringer Niederschlagsmengen in grossen Platinschalen nicht hinreichend genau sei.

Gemessene Teile (höchstens 0,04 g Mn. enthaltend) einer Ammoniummanganosulfatlösung wurden in schwach saurer Lösung bei 0,01 bis 0,02 Ampère Stromdichte elektrolysiert und die Platinschale nach dem Auswaschen mit Jodkaliumlösung gefüllt, mit Salzsäure angesäuert und nach dem Lösen des Niederschlages das Jod mit Thiosulfatlösung titriert. Da in keinem Falle die dem Mn-gehalte entsprechende Menge Hyperoxydsauerstoff gefunden wurde (nur 94,2—96,3 pCt. derselben), so folgt, dass der Niederschlag weniger Sauerstoff enthält, als

der Formel $Mn O_2$ entspricht. Ähnliche Resultate ergehen sich bei weiteren, unter verschiedenartiger Abänderung der Bedingungen durchgeführten Versuchen.

Verf. kommt su dem Resultate, dass man, um eine wirklich genaue Bestimmung des Mangans auszuführen, den elektrolytisch abgeschiedenen Niederschlag in wasserfreies Manganosulfid verwandeln müsste, was so umständlich wäre, dass der ganze Vorzug der Elektrolyse vor der gewöhnlichen Gewichtsanalyse — Einfachheit der Arbeit bei genügender Genauigkeit — verloren ginge. Kr.

Die elektromotorische Kraft einer Jodzelle. A. P. Laurie. (Chemical News. 1895. 71. 121).

Die Zelle besteht aus einer Zink- und einer Platinplatte, welche in eine Lösung von Jod in Jodkalium tauchen und gieht eine konstante E. M. K. Bei Verminderung des Jodgehaltes fällt die E. M. K. Die E. M. K. für eine Lösnng mit einem Gehalte von 0,1 pCt. Jod beträgt 1,460 Volts, für eine 0,001 pCtige Lösung 1,369 Volts. Bei Anwendung von nur jodfreiem Jodkalium wurden ca. 1,172 Volt erhalten. Dieser Wert ist unbeständig und variiert für verschiedene Platindrähte und su verschiedenen Zeiten für denselben Platindraht; der höchste Wert wurde mit einem in Soda, dann in Salpetersäure gekochten, gewaschenen und schliesslich zur Weissglut erhitzten Draht erhalten.

Bei Zugabe auch nur einer Spur Jod, 0,0001 pCt., steigt die E. M. K. sofort auf 1,320 Volt und steigt regelmässig weiter mit wachsendem Jodgehalte, so dass sie für letzteren ein Massstab hildet. Dieses Verhalten will Verfasser dazu benutzen, die Diffusion des Jods in Jodkalium und ihre Beziehungen zur Temperatur der Lösung festzustellen. B.

Die Verwendbarkeit elektrolytisch dargestellter Metalle zu Münzzwecken. A. Bock. (Berg- u. Huttenm. Ztg. 1895. 16. 137.)

Die technische Verwendbarkeit der Metalle hält mit deren Reinheit nicht immer Schritt nnd es müssen für manche technische Zwecke die nach alten Methoden hergestellten Metalle bevorzugt werden. Verf. hatte Gelegenheit die Verwendung elektrolytisch hergestellter Metalle zu Münzzwecken zu beobachten und teilt hierüber folgendes mit:

Das elektrolytisch hergestellte Gold (999,8 fein) ist ein wenig begehrliches Prägematerial; wird es durch den Kupferzusatz härter, so wird seine Streckfähigkeit gleich Null, so dass die Zähne serbrechen.

Ähnlich das Silher; nur ist es im Gegensatze zum Golde in feinem Zustande oft spröde und gewinnt durch Kupferzusatz etwas an Geschmeidigkeit.

Eingehende Untersuchungen führten su dem Resultate, dass das Elektro-Silber, welches nach der Gay-Lussac'schen Methode zu 1000 fein gefunden worden war, in Wirklichkeit nicht 1000, sondern nur 999,8 fein und durch Wismut verunreinigt war; die $^2/_{100}$ pCt. Wismut reichten aber hin, um das Silber spröde zu machen.

Die Versuche über Verwendbarkeit des elektrolytischen Kupfers scheiterten durchweg, so dass das Gold wie hisher mit dem üblichen starken Kabeldraht, das Silber mit garantiert geschmeidigen Barrenkupfer weiter legiert wird.

Verf. glaubt, obschon er keine Gelegenheit zur Ausführung von Analysen hatte, dass auch hei Gold und Kupfer ein Gehalt von Wismut der Träger der geschilderten Unzulänglichkeiten ist und schreibt dies dem elektrolytischen Verhalten des Wismuts zu. Denn, vergegenwärtigt man sich das Verhalten des Wismuts in seinen Lösungen, so hietet wohl kein Metall mehr Chance, wenn einmal die Anoden wismuthaltig sind, auch die Kathoden damit zu verunreinigen; und nach der allgemeinen Erfahrung, dass das Kathodenprodukt um so unreiner ausfällt, je gröber und unvorbereiteter das Anodenmaterial ist, steht das Wismut hierbei obenan. Während alle anderen Metalle mehr das Bestreben hahen, regulinisch zu Boden zu sinken oder etwa gelöstes Metall im Elektrolyten verbleiht, fällt gelöstes Wismut aus und die äusserst leichten und fein erteilten Flöckchen von oxydiertem oder chloriertem Wismut gelangen, nach Ansicht des Verf., unbeschadet jeder Stromdichte durch die Jonenbewegung zur Kathode, wo das BiO oder BiOCl reduziert wird. Kr.

Zur Metallurgie des Aluminiums. Jos. W. Richards. (Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1895. 14. 124).

Das spezifische Gewicht des Aluminiums ist 2,7, das des Kryoliths dagegen 3. Trotzdem schwimmt bei der Darstellung des Aluminiums auf elektrolytischem Wege geschmolzener Kryolith auf dem geschmolzenen Aluminium. Verfasser stellte daher genaue Ermittlungen bezüglich des spezifischen Gewichtes des Aluminiums nnd Kryoliths, sowie der wahrscheinlichen Zwischenprodukte an, welche zu folgenden Ergehnissen führten.

Spezifische Schwere

	Geschmolzen	Kalt nach dem Schmelzen
Handelsaluminium	2,54	2,06
Handelskryolith von Grönland	2,08	2,92
Kryolith mit dem Gehalt an der darin löslichen Thonerde	2,35	2,90
Kryolith und Aluminiumfluorid in der Verhindung $Al_2 F_6$ + 2 Na F	1,97	2,96
Dieselbe Verhindung aber mit der ganzen darin löslichen Thonerde	2,14	2,98

Während sich mithin Aluminium heim Schmelzen nur wenig ausdehnt, dehnen sich die Salze, aus denen es bereitet wird, um $^1/_5$ bis $^1/_3$ ihres Volumens aus und sind daher, während sie in kaltem Zustande schwerer als Aluminium sind, leichter als Aluminium im geschmolzenen Zustande.

Bezüglich der Aussichten der Aluminiumindustrie führt Verfasser an, dass, da Aluminium nicht in befriedigendem Zustande raffiniert werden kann, es als Grundsatz gelte, reines Material zu reduzieren. Verfasser stellt Berechnungen an über die Kosten des Verfahrens zur Raffinierung des rohen Metalles und die Preise reinen Rohmaterials. Kr.

Aufsuchung mineralischer Gifte mit Hilfe der Elektrolyse. C. A. Kohn. (L'Électricien 1895. 212. 48.)

Auf dem hygienischen Kongresse in Liverpool wurde vom Verf. darauf hingewiesen, dass die Methoden der elektrolytischen Metallbestimmung hauptsächlich auf eine quantitative Abscheidung und Trennung der Metalle hinzielen nnd dass die Verwendung der Elektrolyse zur qualitativen Bestimmung der Metalle hierdurch bis zu einem gewissen Punkte vernachlässigt worden sei, und doch sei gerade dieser Punkt nicht unwichtig.

So könnte z. B. die Elektrolyse mit Vorteil zum Nachweise der mineralischen Gifte in gerichtlich-chemischen Fällen zur Anwendung gelangen, hesonders da, wo sie, wie beim Antimon, Blei, Kupfer, Quecksilber und Cadmium den Nachweis von Bruchteilen eines Milligramms dieser Metalle mit Sicherheit gestattet. Abgesehen von der grösseren Empfindlichkeit der elektrolytischen Methode kann sie auch in den Fällen, wo die Gegenwart organischer Substanzen bei gewöhnlichen qualitativen Analysen störend wirkt, zur Anwendung gelangen. F.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Darstellung von Amidophenolcarbonsäureestern durch elektrolytische Reduktion von Nitrocarbonsäureestern der Benzolreihe. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. D. R. P. 79865. (III. Zusatz zum Patente 75260*) und II. Zusatz zum Patente 78829**).

Werden an Stelle der in Patentschrift 77806***) genannten Nitrocarbonsäuren deren Ester der elektrolytischen Reduktion unterworfen, so entstehen hierbei in glatter Reaktion die Ester der dort beschriebenen Amidophenolcarbonsäuren. Die Sulfate derselben scheiden sich zum Teil direkt bei der Elektrolyse im krystallinischen Zustande ab und können in diesem Falle durch direkte Filtration über Asbest gewonnen werden. In anderen Fällen findet die Abscheidung erst auf Zusatz von Wasser statt oder auch erst nach dem Absättigen der Lösung mit kohlensauren Alkalien.

Sämtliche der bislang dargestellten Amidophenolcarbonsäureester reduzieren ammoniakalische Silberlösung und geben mit Eisenchlorid violettrote Färbungen. Die meisten Ester lassen sich aus Wasser umkrystallisieren, woraus sie zum Teil wasserfrei, zum Teil wasserhaltig krystallisieren. Sie sind im Gegensatz zu den freien Säuren durch scharfe Schmelzpunkte charakterisiert, wofern sie nicht flüchtig sind.

Verfahren zum Verdichten und Formen elektrolytischer Metallniederschläge. Ignatz Klein in Budapest. D. R. P. 79764.

Bei diesem Verfahren werden walzenförmige Kathoden von beliebiger Anzahl und beliebigem Längsprofil in einem elektrolytischen Bade auf entsprechend profilierten unlöslichen Unterlagen während der Dauer des elektrolytischen Prozesses hin- und hergewälzt, wobei durch die eigene Schwere eine Verdichtung des auf den Walzkathoden niedergeschlagenen Metalles stattfindet.

Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung von Metallpulver. Joseph Sachs in New-York. D. R. P. 79896.

Ein den elektrischen Strom leitendes Pulver z. B. Zinkstaub, Kohlenstaub oder Graphit, wird dadurch mit Metall, (Kupfer, Silber, Gold u. dergl.) überzogen, dass es in einem elektrolytischen Bade durch geeignete Rührvorrichtungen mit der Kathode in mehrfache Berührung gebracht wird; während eine Berührung desselben mit der Anode durch ein Diaphragma oder dergl. verhindert wird.

Verfahren zur Herstellung von Metallpulver. Joseph Sachs in New-York. D. R. P. 79897.

Feines Metallpulver, z. B. Zinkstaub, wird mit einer Lösung behandelt, welche ein elektro-negativeres Metall, z. B. Kupfer, Silber, Gold etc. enthält; hierbei tritt teilweise Umsetzung der Metalle ein, indem ein Teil des in Lösung befindlichen Metalles infolge elektro-chemischer Wechselwirkung auf das Zinkpulver, von dem eine äquivalente Menge gelöst wird, niedergeschlagen wird.

Galvanische Batterie mit bei selbstthätigem Zu- und Abfluss der Flüssigkeit eintretender, durch abwechselndes Steigen und Fallen derselben bewirkter Depolarisation. Max Schöning in Berlin. D. R. P. 80005.

Die von einem oberen Vorratsbehälter *a* gespeisten Elementengefässe *e* der einen Etage sind mit denjenigen der nächst unteren Etage bezw. mit einem unteren Sammelbehälter *g* durch Heberohre *f* derart in Verbindung gesetzt, dass die Erregungsflüssigkeit in den Elementengefässen *e* abwechselnd steigt und fällt, wo-

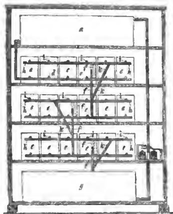


Fig. 4.

durch das sich bildende Wasserstoffgas entfernt und somit die Gebrauchsflächen der Elektroden nicht verkleinert werden.

In Verbindung mit den Heberrohren *f* ist eine Sicherheitsrohrleitung *k i k* angebracht, welche beim etwaigen Versagen der Heber die gestiegene Flüssigkeit abwärts durch den unteren Teil der Heber hindurchführt und durch die saugende Wirkung die Heber von neuem in Thätigkeit setzt.

Thermoelektrische Säule. Harry Barringer Cox in Hartford (Hartford County, Connecticut, V. St. A.) D. R. P. 80016.

Thermoelektrische Säule, deren sämtliche, aus Thermoelementen zusammengesetzte Ringe (*a*) nach Aufeinanderstapelung und dabei bewirkter Isolierung je

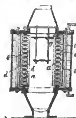


Fig. 5.

zweier auf einander folgender Ringe durch eine Isolierschicht (*c*) dadurch unverrückbar fest mit einander verbunden sind, dass sie alle derart aussen und innen gänzlich in feuerfeste Masse (*d*) eingebettet und aussen oder aussen und innen mit einer festhaftenden Metallhaut (*e*) bekleidet sind, dass die ganze Säule nicht aus einzelnen abnehmbaren Elementenringen besteht, sondern

*) Siehe diese Zeitschrift. I. 5. 93.
**) Siehe diese Zeitschrift. I. 11. 228.
***) Siehe diese Zeitschrift. I. 11. 230.

einen einzigen festen Hohlcylinder oder prismatischen Hohlkörper bildet, zum Zweck, die Widerstandsfähigkeit der Säule zu erhöhen.

Verfahren zur gleichzeitigen elektrolytischen Gewinnung von Chlor, Natriumhydroxyd und Ammoniak. Carl Kellner in Wien. D. R. P. 80300.

Das durch Elektrolyse von Kochsalzlösung unter Benutzung von Quecksilber als Kathode erhaltene Natriumamalgam lässt man in dünner Schicht über einen schrägen, gewellten Boden unter einer zweckmässig erhitzten Natriumnitratlösung herabfliessen, so dass durch die reduzierende Einwirkung des bei der Zersetzung des Amalgames auftretenden Wasserstoffs auf das Nitrat neben dem Quecksilber, das in dem elektrolytischen Zersetzungsapparat wieder verwendet werden kann, Natriumhydroxyd und Ammoniak als Endprodukte erhalten werden. Behufs Gewinnung elektrischer Kraft kann in geringer Entfernung von und parallel zu dem gewellten Boden ein Metallgitter aufgehängt werden, welches als Elektrode eines Elementes dient, dessen andere Elektrode von der rieselnden Amalgamschicht gebildet wird.

Masse zum Hintergiessen galvanischer Niederschläge. Elektra, Galvanoplastische Anstalt, H. Feith & A. Floeck in Köln a. Rh. D. R. P. 80307.

Die Masse besteht aus einer Mischung von Schwefel, Graphit und Eisen, welche erhitzt und auf den noch auf seiner Form befindlichen Niederschlag gegossen wird.

Elektrolytische Herstellung von Alkali und Erdalkali-Halogenaten. Henry Blumenberg jun. in South Mt. Vernon. D. R. P. 80395.

Nach diesem Verfahren wird das entsprechende Halogensalz, (z. B. Chlorkalium) in einer Zelle mit getrennten Elektrodenräumen der Elektrolyse unterworfen und das an der positiven Elektrode entstandene Halogen nach der negativen Elektrode geführt, um die an dieser entstandene Base in das betreffende Halogenat umzuwandeln. Der Elektrolyt wird ausserhalb der Zelle von dem entstandenen Halogenat durch Absetzen lassen befreit und, nachdem er von neuem mit dem Halogensalz gesättigt ist, wieder dem Elektrolysierbehälter zugeführt.

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Alkali aus Legierungen von Alkalimetall und Schwermetall durch Einwirkung von Wasserdampf. Léon Paul Hulin in Modane. D. R. P. 80398.

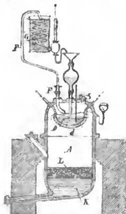
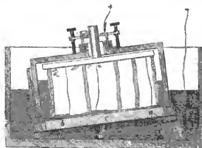


Fig. 6.

Behufs einer gefahrlosen Darstellung von Alkali aus Legierungen von Alkalimetall mit Schwermetall vermittelst Wasserdampfes wird eine direkte Berührung des letzteren mit der Legierung dadurch verhindert, dass auf der innerhalb eines mit Wasserstoffgas gefüllten und heizbaren Behälters *A* befindlichen geschmolzenen Legierung *K* zunächst durch Oxydation des Alkalimetalles durch Dampf eine Alkalioxyhydratschicht *L* gebildet wird und darauf die weitere Oxydation des Alkalimetalles lediglich auf Kosten des Sauerstoffes des darüber befindlichen mehr oder weniger wasserfreien Ätzalkalis erfolgt, während dieses gleichzeitig den sich aus der darüber befindlichen Wasserschale *D* ausbreitenden und durch den entwickelten Wasserstoff verdünnten Wasserdampf absorbiert. Durch Einbringen einer bestimmten Wassermenge in die Schale *D*, deren Temperatur durch Einlassen eines Kühl- oder Heizmittels in den Doppelboden *d* geregelt werden kann, und durch stetige Zurückführung des mit dem Wasserstoff durch das Rohr *F* entweichenden und durch ein Kühlsystem *G* kondensierten Wasserdampfes in die Wasserschale hat man es in der Hand, Alkali von gewünschter Stärke zu erhalten. Manometer, Sicherheitsventil und Thermometer dienen der Druck- bezw. Temperaturregelung im Behälter *A*.

Elektrolytisches Diaphragma. Adolf Riekmann in London. D. R. P. 80454.

Dieses Diaphragma soll vornehmlich für elektrolytische Zellen zur Zersetzung der Chloralkalien dienen. Die Diaphragmen unterliegen bei diesem Prozesse bekanntlich infolge der Wirkung des Chlores der Zerstörung und es treten bei mangelnder Beobachtung des Diaphragmes dadurch auch Explosionen auf, dass der an der negativen Elektrode entwickelte Wasserstoff sich


Fig. 7.

durch das Diaphragma drängen und mit dem Chlor vermischen kann. Um das Diaphragma widerstandsfähig zu machen, wird es folgendermassen hergestellt.

Das Diaphragma *a*, welches aus Asbest, (Asbestpappe, Asbesttuch u. s. w.) besteht, wird vermittelst einer aufgelagerten Schicht Sand oder eines gleichwertigen, nichtleitenden Materiales *b* gegen die aus mehreren aufeinander gelegten Drahtgewebelagen bestehende negative Elektrode *c* gepresst gehalten, um ein Eindringen von Wasserstoff in den Anodenraum *d* und somit die Bildung von explosiven Gemischen aus Wasserstoff- und Chlorgas zu verhindern.

Apparat zur Elektrolyse von Lösungen mittelst doppelpoliger Elektroden. O. Knöfler und Fr. Gebauer in Charlottenburg. D. R. P. 80617.

Der Apparat ist aus plattenförmigen Elektroden e aus Metall oder anderem die Elektrizität leitenden Material und isoliert dazwischen liegenden, besonderen, oder auch mit den Elektrodenplatten zu einem Ganzen

vereinigten Rahmen a aus nicht leitendem Material, wie Hartgummi, Celluloid u. s. w. bezw. mit solchem Dielektrikum überzogenem Metall nach Art der Filterpressen zusammengesetzt, so dass mehrere von einander getrennte, durch die Elektrodenplatten und Rahmen begrenzte Abteilungen für die zu elektrolysierende Flüssigkeit entstehen. Die Elektroden wirken doppelpolig, d. h. von

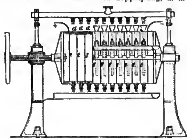


Fig. 8.

denselben ist nur die erste und letzte eines aus mindestens drei Elektrodenplatten bestehenden Apparates mit je einem Pole der Stromquelle verbunden. Diese Schaltungsweise gestattet bei Verwendung von Platinelektroden von sehr geringer Dicke die Benutzung hoch gespannter Ströme und bietet gleichzeitig noch den Vorteil, dass alle Kontakte und damit verbundene Reparaturen, Betriebsstörungen u. s. w. ausgeschlossen sind.

Verfahren zur Darstellung von unterchlorigsauren Salzen. E. Solvay in Brüssel. D. R. P. 80663.

Erfinder machte die Beobachtung, dass durch die Gegenwart von Wasserstoff die Absorption des elektrolytisch gewonnenen Chlors durch eine Base ausserhalb der elektrolytischen Zelle behufs Darstellung von unterchlorigsauren Salzen (z. B. von Chlorkalk) nicht beeinträchtigt und auch die Explosionsgefahr des Chlor-Wasserstoffgemisches vermindert wird, wenn man nicht einen mit grossen Materialmengen arbeitenden, sondern einen kleineren, continuierlichen Chlorieringsapparat verwendet. Eine jegliche Gefahr einer Explosion des genannten Gasgemisches kann auch durch Verdünnen des letzteren mit, einer früheren Behandlung entstammenden, Wasserstoff beseitigt werden. Diese Beobachtungen haben zu einer solchen Vereinfachung der Konstruktion des elektrolytischen Apparates geführt, dass das Diaphragma lediglich die Flüssigkeiten scheidet, während die entweichenden Gase gemeinsam aufgefangen und der zu chlorierenden Base zugeführt werden.

Stromzähler für elektrische Sammler. Moritz Kugel in Berlin. D. R. P. 80717.

Die Erfindung bezieht sich auf Stromzähler für elektrische Sammler, bei welchen die bei Ladung und Entladung eintretende Veränderung des spezifischen Gewichts des Elektrolyts den Ladungszustand des Elements in bekannter Weise anzeigt. Aus der Figur lässt sich die Bauart des Messgerats erkennen. Um dasselbe gegen

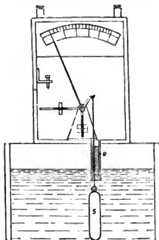


Fig. 9.

das Eindringen von Säuredämpfen zu schützen, wird die Schnur, welche den Schwimmkörper S trägt, von einem bis unter die Säureoberfläche tauchenden Röhrchen o umschlossen, welches mit Öl oder dergl. gefüllt ist.

Elektrolytische Erzeugung von Chlor. C. Hoepfner in Giessen. D. R. P. 80735.

Nach dem Patent No. 30222 werden zur Beseitigung der Polarisation an der Kathode u. a. durch Wasserstoff reduzierbare Metallsalzlösungen angewendet. Gemäss vorliegender Erfindung soll hierzu bei der Elektrolyse von Chloriden oder Salzsäure Kupferchloridlösung benutzt werden. Es entsteht sodann durch die reduzierende Wirkung des Stromes Kupferchlorür, das durch die Gegenwart von Chloriden, wie Kochsalz, oder Salzsäure entsprechend ihrer Lösungsfähigkeit in Lösung gehalten wird und nach in saurer Lösung durch Einwirkung von Luft oder Sauerstoff erfolgter Oxydation zu Chlorid in dem elektrolytischen Prozess wieder Verwendung findet, so dass ein Kreisprozess erzielt wird.

Behufs Erzeugung von Brom und Jod werden die Chloride bezw. die Salzsäure ganz oder teilweise durch die entsprechende Brom- bezw. Jodverbindungen ersetzt.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Das Universal-Elektrodynamometer von Karl Zickler, Professor der Elektrotechnik an der k. k. technischen Hochschule in Brunn. Mit 8 in den Text gedruckten Figuren. 1895. Berlin & München, Julius Springer & R. Oldenbourg. (Preis 1 M.).

Die kleine Broschüre bringt nach einem allgemeinen Abschnitt über die Prinzipien der Messung elektrischer Grössen vermittelst der Elektrodynamometer die Beschreibung eines Universalinstrumentes, welches die Messung von Stromstärken, Spannungsdifferenzen, elektrischen Effekten bei Gleich- und Wechselstrom gestattet. Aus den in dem Kapitel über den Gebrauch des Instrumentes angegebenen Zahlen geht hervor, dass dieser Apparat seines ganz erstaunlich grossen Messungsbereiches halber wirklich universell genannt werden kann.

Der Bergbau und Hüttenbetrieb der Lahn-, Dill- und benachbarten Reviere (Nassau). Von Wilhelm Riemann, Geheimer Bergrat. 2. Aufl. Wetzlar 1894. Ferd. Schnitzler.

Die zweite Auflage dieses ursprünglich für die Besucher der Weltausstellung in Chicago bestimmten Schriftchens verdient weiteren Kreisen bekannt zu werden. Dasselbe giebt in recht anregender Weise eine Be-

schreibung der geologischen Verhältnisse der Lahn-, Dill- und benachbarten Reviere, ferner der verschiedenen Kohlen- und Erzlagerstätten und in zahlreichen Tabellen ein umfangreiches Zahlenmaterial über den dortigen Bergbau und Hüttenbetrieb der Jahre 1891 u. 1892.

Die Reproduktions-Photographie etc. Von J. Husník. 2. Aufl. Mit 40 Abbildungen und 5 Tafeln. Wien, A. Hartlebens Verlag. (Preis 3,25 M.)

In der Illustrationstechnik hat die Photographie einen mächtigen Umschwung hervorgerufen, eine grosse Reihe von Verfahren wurden ausgearbeitet, um die Photographie in den Dienst des Buchdrucks zu stellen. Es existieren darüber schon manche Schriften, davon hat das nun schon in 2. Auflage erschienene Werk des weitbekannten Verfassers seine Aufgabe im weitesten Sinne zu erfüllen gesucht. An der Hand zahlreicher Illustrationen erläutert es in verständlicher Weise alles Einschlägige, das Atelier, die photographischen Apparate und optischen Instrumente, die verschiedenen Negativprozesse, die Positivprozesse, die Autotypie, die Vervielfältigung der negativen und positiven Glasbilder, um mit dem Kapitel über die verschiedenen für Reproduktion geeigneten Zeichnungsmanieren zu schliessen. Zur Veranschaulichung der verschiedenen Reproduktionsarten sind dem Werke noch fünf Tafeln beigefügt. — Es ist dieses Buch nicht nur für denjenigen zum Gebrauche zu empfehlen, der die Reproduktionsphotographie geschäftsmässig ausüben möchte, sondern es bietet auch allen denen willkommene Belehrung, die sich genauer über die Arbeitsweisen auf diesem interessanten Gebiete orientieren wollen.

Die Elektrizität im Dienste der Menschheit. Eine populäre Darstellung der magnetischen und elektrischen Naturkräfte und ihrer praktischen Anwendungen. Nach dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft bearbeitet von Dr. A. Ritter von Urbanitsky. Mit 1000 Abbildungen. Zweite, vollständig neu bearbeitete Auflage. Vollständig in 25 Lieferungen zu 50 Pf. In Original-Prachtband 15 M. (A. Hartleben's Verlag in Wien).

Von dem bereits in weitesten Kreisen rühmlichst bekannten Werke liegt nunmehr die zweite Auflage vor. Dieselbe ist durchweg neu bearbeitet und entsprechend den inzwischen gemachten Fortschritten der Wissenschaft und Technik vermehrt. Diese Vermehrung erstreckt sich nicht nur auf eine bedeutendere Erweiterung der bereits vorhanden gewesenen Kapitel, sondern es sind viele Abschnitte und Kapitel vollständig neu verfasst und zugefügt, wie z. B. über die Hertz'schen Versuche, über die Wirkungen der Ströme auf Menschen, Tiere und Pflanzen u. s. w. Auch die Elektrochemie hat eine eingehende Berücksichtigung erfahren. Ausser der Beschreibung technischer Verfahren, wie der Bleicherei, dem elektrischen Gerbeverfahren u. s. w. sind speziell noch der Galvanoplastik und Galvanostegie, sowie der Elektrometallurgie ausführliche Abschnitte gewidmet, ebenso findet die Konstruktion der Batterien und Akkumulatoren eine eingehende Besprechung und es sind überall bereits die neuesten Konstruktionen beschrieben und abgebildet, so dass das Werk als auf der Höhe der Zeit stehend bezeichnet werden kann. Die fesselnde Darstellung, sowie die reichliche Beigabe von Porträts und Biographien berühmter Elektriker sowohl in der Einleitung als auch im Text bei den einzelnen Kapiteln selbst und die gediegene Ausstattung machen die Lektüre des Werkes zu einer ungemein anziehenden und es ist zu wünschen, dass sich dasselbe recht viele Freunde erwerben möge, umsomehr, als der Preis im Verhältnis zu der vorzüglichen Ausstattung ein gewiss mässiger genannt werden muss.

Elektrochemie. Ihre Geschichte und Lehre. Von Dr. Wilhelm Ostwald, Professor an der Universität Leipzig. Lieferung 2—4. Leipzig. Verlag von Veit u. Co.

Die weiteren Lieferungen dieses Werkes bestätigen vollkommen das schon früher Gesagte*). Es würde zu weit führen, hier auf die einzelnen Kapitel des interessanten und anregenden Werkes näher einzugehen; wir empfehlen es den Fachgenossen aufs beste und werden nach dem Erscheinen aller Lieferungen nochmals auf dasselbe eingehend zurückkommen.

*) Siehe diese Zeitschrift Jahrg. I. Heft 2.

ALLGEMEINES.

Vorlesungen über theoretische und praktische Elektrochemie an deutschen technischen Hochschulen. In Ergänzung und Berichtigung unserer Notiz in voriger Nummer sind wir in der Lage mitzuteilen, dass in das Programm der techn. Hochschule Aachen aufgenommen wird:

Elektrochemisches Praktikum: Darstellung von Chemikalien mittelst Elektolyse, Galvanoplastik etc. Quantitative Analyse durch Elektrolyse. Ausführung selbständiger wissenschaftlicher und praktischer Arbeiten auf dem Gebiete der Elektrochemie. Täglich, von 8 Uhr Vorm. bis 7 Uhr Nachm.

Die von der Hagener Akkumulatorenfabrik, Aktien-Gesellschaft, gegen die Firma W. A. Boese & Co. Accumulatorenfabrik in Berlin angestrengte Klage auf Löschung des Gebrauchsmusters No. 8463 auf „Behälter für elektrische Sammler mit inneren Führungsrippen für die Platten" ist durch Urteil des Kgl. Landgerichtes I zu Berlin vom 7. März a. c. abgewiesen worden.

Die Klägerin, welche das Klageobjekt auf M. 20000 evaluiert hatte, wurde zugleich verurteilt, die Kosten des Rechtsstreites zu tragen.

Neuer elektrischer Ofen. Die „Montreal Electric Cie." hat im Auftrage des Vertreters der Firma Siemens & Co. in Canada, W. Pyke in der Fabrik von Peck, Benny & Cie. einen elektrischen Ofen errichtet, welcher zum Erhitzen der eisernen Stangen zur Anfertigung der Hufeisennägel dient. Als Betriebsstrom wird Wechselstrom mit einer Spannung von 1040 Volt angewendet, welche auf 20 Volt transformiert wird. Der Ofen besteht aus einem Rohr aus Kohle von 75 cm Länge, 5 cm Durchmesser und einer Wandstärke von 15 mm. Die Eisenbarre wird in die Röhre gesteckt und mit Sand bedeckt. Am Ende des Verfahrens verstärkt man etwas die Stromstärke, welche gewöhnlich 500 Ampère beträgt, aber man lässt sie sofort wieder bis auf die Normale sinken, sobald sich der Widerstand der Kohle vermindert. Es lassen sich, wie „Canadian Electric News" berichten, ca. 1,5 m Länge der Eisenstange in der Minute bearbeiten.

Die Berliner Industrie-Anstalt „Helios" (Foersterling & Co.), Berlin W., Leipzigerstr. 12 hat dortselbst bedeutende Lokalitäten zur Veranstaltung einer Ausstellung von elektrischen Neuheiten gemietet. Im Interesse aller Erfinder und Fabrikanten dürfte eine rege Beteiligung an dieser Ausstellung umsomehr empfehlenswert erscheinen, als dieselbe sich in der besten Geschäftsgegend Berlins befindet und sich eines zahlreichen Besuches erfreuen wird.

PATENT-ÜBERSICHT.

Deutsche Patente.

Anmeldungen.

(Deutscher Reichsanzeiger vom 18. April bis 13. Mai 1895.)

Kl. 21. A. 3965. Verfahren zur Herstellung von positiven Elektroden für elektrische Sammler; 1. Zusatz zum Patent No. 80420. Akkumulatoren-Werke Hirschwald, Schäfer & Heinemann, Berlin SW., Lindenstr. 69. — Vom 17. Juli 1894.

Kl. 21. A. 4045. Verfahren zur Herstellung von negativen Elektroden für elektrische Sammler; 2. Zusatz zum Patent No. 80420. Akkumulatoren-Werke Hirschwald, Schäfer & Heinemann, Berlin SW., Lindenstr. 69. — Vom 14. September 1894.

Kl. 21. E. 4293. Masse für Sammler-Elektroden; Zusatz zum Patent No. 75555. — Moritz Engl, Wien I., Bellariastrasse 4. — Vom 24. August 1894.

Kl. 21. D. 6662. Elektrodenplatte für elektrische Sammler. Fritz Dannert u. Johannes Zacharias, Berlin NW., Spenerstrasse 30. — Vom 21. Dezember 1894.

Kl. 21. S. 10106. Elektrischer Sammler. Vicomte Gaston de Schrynmakers de Dormael, Brüssel, 34 Rue Montoyer. — Vom 5. Oktober 1894.

Kl. 21. H. 15114. Elektrodenplatte für elektrische Sammler. Hess Storage Batterie Company, Springfield, Ohio, V. St. A. — Vom 27. August 1894.

Kl. 21. M. 11599. Verfahren zur Erzeugung thermoelektrischer Ströme. Gustav Meyer, Theresienstadt. — Vom 23. November 1894.

Kl. 40. D. 6233. Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure und Alkalimetall durch Elektrolyse. James Douglas Darling u. Harry Clarence Forrest, Philadelphia. — Vom 19. März 1894.

Kl. 40. E. 4309. Verfahren zur elektrolytischen Zinkgewinnung. Elektricitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co., Nürnberg. — Vom 6. September 1894.

Kl. 40. H. 13632. Elektrolytische Gewinnung von Metallen und Chlor. Dr. C. Hoepfner, Giessen. — Vom 23. Juni 1893.

Kl. 75. K. 12575. Verfahren zur Darstellung von Chlor durch Elektrolyse von Salzsäure. Dr. G. v. Knorre, Charlottenburg, Grolmannstr. 9, u. Dr. Max Pückert, Berlin W., Tauenzienstr. 10. — Vom 8. Februar 1895.

Kl. 75. S. 8253. Vorrichtung zur Elektrolyse mit Quecksilber-Kathode; Zusatz zum Patent No. 78906. Alf. Sinding-Larsen, Christiania, Norwegen. — Vom 27. September 1894.

Erteilungen.

Kl. 12. No. 81621. Verfahren zur Darstellung von Amidophenolsulfosäuren durch elektrolytische Reduktion; 5. Zusatz zum Patent No. 75260. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — Vom 20. Mai 1893 ab.

Kl. 12. No. 81625. Verfahren zur Darstellung von alkylierten Amidophenolderivaten durch elektrolytische Reduktion; 6. Zusatz zum Patent No. 75260. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — Vom 27. Februar 1894 ab.

Kl. 21. No. 81402. Relais. W. Ph. Hall, Greenwich, Fairfield Cty., V. St. A. — Vom 16. Mai 1893 ab.

Kl. 21. No. 81494. Füllungsmasse für galvanische Elemente und elektrische Sammler. Dr. G. Platner, Witzenhausen a. d. Werra. — Vom 30. September 1894 ab.

Kl. 21. No. 81524. Sammlerelektrodenplatte für Hintereinanderschaltung. Ph. Rosenthal u. W. Gnesin, Moskau, Miasnitzkaja 36. — Vom 24. April 1894 ab.

Kl. 21. No. 81837. Verfahren zur Herstellung von Platten oder Elektroden für Sekundärbatterien oder elektrische Sammler. A. J. Smith u. H. J. Wright, London. — Vom 14. Juli 1893 ab.

Kl. 40. No. 81640. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink. Dr. O. Lindemann, Oker. — Vom 11. November 1894 ab.

Kl. 40. No. 81710. Kessel zur Herstellung eines Alkali- oder Erdalkali-Metalles mit Blei oder Zinn auf dem Wege der feuerflüssigen Elektrolyse. C. Th. J. Vautin, London. — Vom 3. Juni 1894 ab.

Kl. 40. No. 81888. Verfahren zur elektrolytischen Nickelgewinnung aus eisenhaltigem Rohgut. Dr. L. Münzing, Hannover, Ernst-Auguststr. 5. — Vom 15. August 1894 ab.

Kl. 48. No. 81648. Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Niederschlagung und gleichzeitigen Verdichtung von Kupfer und anderen Metallen. Société des Cuivres de France, Paris. — Vom 7. April 1894 ab.

Kl. 75. No. 81404. Verfahren zur Darstellung von festem Natriumpersulfat durch Elektrolyse. Dr. R. Loewenhers, Amsterdam, Roeterstraat. — Vom 13. Januar 1894 ab.

Kl. 75. No. 81792. Elektrolytischer Apparat. H. Thofehrn, Paris. — Vom 4. Februar 1894 ab.

Übertragungen.

Kl. 21. No. 50435. Elektrostatisches Voltmeter. — Vom 3. Februar 1889 ab. Übertragen auf die Firma James White, Glasgow, Schottl.

Zurücknahme für Anmeldungen.

Kl. 75. M. 10206. Anordnung zur Ausführung von Elektrolysen mittels Wechselströme. (Wegen Nichtzahlung der Erteilungsgebühr.)

Gebrauchsmuster.

Kl. 21. No. 38825. Element mit horizontalen Elektroden mit einem die Anodenzelle samt Anode frei tragenden, mit Boden aus Draht- oder Garngeflecht versehenen Ring. C. Rammelsberg, Gr.-Lichterfelde b Berlin, Marthastr. 5. — Vom 12. Februar 1895. R. 2201.

Kl. 21. No. 38919. Element mit grossen Elektrodenflächen, korbartigen Elektrodenhaltern und Stromableitern mit Schraubenmuttergewinde. Carl Bartsch, Berlin NW., Stephanstr. 11. — Vom 23. März 1895. B. 4165.

Kl. 21. No. 39111. Braunstein-Element mit eingehängtem, auf dem Rande des Glases aufliegendem Kohlecylinder und an einem die Öffnung des Kohlecylinders dicht verschliessenden Porzellandeckel befestigtem Zinkstab. Albert Tanner, Nesselwang. — Vom 7. Februar 1895.

Ausländische Patente.

Amerika.

No. 535090. Elektrische Batterie. H. J. Brewer, New York. — Angemeldet am 2. Mai 1892.

No. 535464. Batterie. H. N. F. Schaeffer, Manchester, übertragen auf G. Brothers & Co., Boston, Mass. — Angemeldet am 9. Januar 1893.

No. 535541. Akkumulator. A. Hough, San Francisco, Cal. — Angemeldet am 14. September 1893.

No. 536848. Elektrolyse. H. Blumenberg jr., Mount Vernon, N. Y. — Angemeldet am 9. Oktober 1893.

No. 536996. Elektrode. H. T. Barnett, London. — Angemeldet am 27. Dezember 1893.

No. 537179. Elektrolyse. H. Blumenberg jr., Mount Vernon, N. Y. — Angemeldet am 30. März 1894.

No. 537358. Batterie-System. A. J. Powell und W. H. Hall, Brooklyn, N. Y. — Angemeldet am 13. November 1894.

No. 537474. Akkumulator. W. M. Mc Dougall, East Orange, N. Y. — Angemeldet am 7. Januar 1893.

No. 537475. Akkumulator. W. M. Mc Dougall, East Orange, N. Y. — Angemeldet am 2. August 1894.

No. 537575. Glasbehälter für Akkumulatoren. Hugo Kroeker, Berlin SO., Köpenickerstr. 47, II. — Angemeldet am 22. April 1893.

No. 537989. Akkumulator. M. Moskowitz, Newark, N. Y., übertragen auf L. Adler, Newark, A. S. Adler, Philadelphia u. Th. W. Myers, New York. — Angemeldet am 7. Mai 1894.

England.

No. 4154. Apparat für elektrolytische Niederschläge. The Cowper-Coles Galvanising Syndicate Ld. und Sherard Osborn Cowper-Coles, London.

No. 4245. Galvanische Batterie. Giambattista Laura, London.

No. 4255. Rheotone, Apparat, durch welchen eine Batterie von hohem inneren Widerstand in einer Drahtschlange von niedrigem inneren Widerstand einen Induktionsstrom hervorruft. Giambattista Laura, London.

No. 4323. Behälter für Akkumulatoren. W. Cl. Johnson, London.

No. 4610. Akkumulator. W. A. Boese, Liverpool.

No. 4660. Elektrische Herstellung von Eisenübersügen auf Kupfer oder anderen Metallen. A. Hionus, London.

No. 4939. Indirekte Elektrolyse. E. Androli, London.

No. 5059. Neuerungen an Akkumulatoren. A. Oblasser und Ch. Therye, London.

No. 5205. Herstellung von Elektrodenplatten für Akkumulatoren. Carl Luckow, Köln, Metzerstrasse 5, Deutschl.

No. 5269. Neuerung in der Herstellung von Akkumulatorplatten. Ch. J. Reed, London.

No. 5671. Akkumulator. Ch. Langstone und Aime van den Bogaerde, Birmingham.

No. 5868. Akkumulator. H. Cardoso, London.

No. 5964. Galvanisches Element. A. Höllner, London.

No. 5965. Elektrolytische Zelle. E. A. Allen, London.

No. 6163. Platte für Akkumulatoren. W. A. Baxter Buckland, London.

No. 6180. Verfahren zum Elektroplattieren oder Metallisieren von Holz. H. A. V. Wirth, London.

No. 6258. Apparat zur elektrolytischen Zersetzung von Flüssigkeit oder Salzen. M. Stein und A. Wolf, London.

No. 6565. Neuerung in der elektrolytischen Herstellung von Alkalien und Chloriden. Henry Tee, London.

No. 6575. Neuerung an Apparaten zum Laden von Akkumulatoren. A. W. Benett, London.

No. 6652. Akkumulatorplatten. A. Duffeck und B. Holuk, London.

No. 7108. Reinigung von Saccharine durch Elektrolyse. O. Imray, London.

No. 7119. Elektrolyse von Seewasser behufs Gewinnung von Desinfektions- und Geruchserstörungsmitteln. H. Nolan, London.

No. 7315. Akkumulator. W. J. Starkey, Barber-Starkey, Manchester.

No. 7364. Elektrolytische Herstellung von Alkalichloraten. The Elektrizitäts-Gesellschaft vorm. Schuckert & Co., Deutschland.

No. 7458. Elektrolyse von Metallsalzen. C. Kellner, London.

No. 7600. Neuerung an galvanischen Batterien. W. Rowbotham, H. Levestus und Sarah Isabelle Levestus, Birmingham.

No. 7657. Akkumulator. W. M. Mc Dougall, H. B. Adams und G. P. Smith, London.

No. 7795. Akkumulator. Vicomte Gaston de Schrynmakers de Dormael, London.

No. 7829. Laden von Akkumulatoren. W. J. Starkey, Barber-Starkey, Manchester.

No. 7888. Galvanische Zellen oder Batterien. E. Etève, London.

Frankreich.

No. 224849. Aktive Masse für Akkumulatoren. Zusatz zum Patent vom 11. Oktober 1892. Boese. — Angemeldet am 4. September 1894.

No. 232990. Elektrolyse von Salzlösungen. Zusatz zum Patent vom 22. September 1893. Lieuard à Montpellier. — Angemeldet am 18. September 1894.

No. 239970. Elektroden. Zusatz zum Patent vom 11. Juli 1894. Akkumulatoren-Werke Hirschwald, Schäffer & Heinemann. — Angemeldet am 15. September 1894.

No. 240843. Neuerung an galvanoplastischen Bädern. Stouls. — Angemeldet am 20. August 1894.

No. 240952. Akkumulator. Engl. — Angemeldet am 24. August 1894.

No. 241046. Akkumulator. The Hess Storage Battery Company. — Angemeldet am 28. August 1894.

No. 241159. Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Metall. House sr., House jr. und Symon. — Angemeldet am 3. September 1894.

No. 241236. Endosmotisches Diaphragma für elektrolytische Arbeiten. Société anonyme des anciennes salines domaniales de l'Est. — Angemeldet am 7. September 1894.

No. 241418. Herstellung von Kupferfolie, Gold- oder Silberplattierung, dünne Blätter aus Metall mit Vernickelung, vergoldete oder versilberte Fäden unmittelbar durch Elektrolyse. Dessolle, Paris. — Angemeldet am 15. September 1894.

No. 241503. Elektro-thermo-chemische Behandlung der Mineralien. Marino, Paris. — Angemeldet am 19. September 1894.

No. 241548. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Permanganaten und Chromaten. Nodon, Havre. — Angemeldet am 24. September 1894.

No. 241885. Maschine zur Herstellung von Elektrodenplatten. Smith & Wright. — Angemeldet am 6. Oktober 1894.

No. 241953. Neuerung an galvanischen Batterien. Von Alimonda. — Angemeldet am 9. Oktober 1894.

No. 241977. Verfahren zur Herstellung von Akkumulatorplatten. Weise. — Angemeldet am 10. Oktober 1894.

No. 242020. Galvanoplastische Herstellung von Gegenständen, wie Musikinstrumenten aus Kupfer, Ornamenten, Lampen u. s. w. Dejey. — Angemeldet am 16. Oktober 1894.

No. 242052. Batterie. Delaurier, Paris. — Angemeldet am 13. Oktober 1894.

No. 242061. Porige Gefässe für Batterien. Société anonyme Le carbone. — Angemeldet am 13. Oktober 1894.

No. 242145. Akkumulatorplatte. Granjon & Bouchardon, Lyon. — Angemeldet am 18. Oktober 1894.

No. 242186. Gelatinemasse für Akkumulatoren und Trockenelemente. Hübner. — Angemeldet am 18. Oktober 1894.

(Aufgestellt durch das Patent- und technische Bureau von C. Grunert in Berlin.)

Berichtigung.

In dem Aufsatze in voriger Nummer »Elektrizität direkt aus Kohle« von A. H. Bucherer erscheint in der 4. Spalte zweimal aus Versehen das Wort »Kohlensäure« anstatt »Kohlenoxyd«. Der Sinn ist folgender: Da zwei Volumina CO für jedes Volumen O zugegen sind, so beträgt der Partialdruck des Sauerstoffs die Hälfte von demjenigen des CO.

S. Fischer, Verlag (technologische Abteilung), Berlin W. — Druck von Theodor Hofmann, Gera (Reuss.)

Elektrochemische Zeitschrift.

Heft 4. 1895.

ÜBER DIE EINRICHTUNG ELEKTROCHEMISCHER LABORATORIEN.

Von *Dr. M. Krüger.*

I.

Die zersetzende Wirkung des elektrischen Stromes auf chemische Verbindungen ist schon seit einem Jahrhundert bekannt, und eine unendliche Reihe von Arbeiten ist in diesem langen Zeitraum ausgeführt worden, die nicht nur die theoretische Seite der Elektrolyse, sondern eben so sehr die eminent praktischen Anwendungen derselben betrafen. Eine grosse Anzahl von wichtigen Industrien und Fabrikationsmethoden verdanken diesen Arbeiten ihre Entstehung, so die Galvanoplastik und Galvanostegie, die Reinmetallgewinnung durch Elektrolyse, die Darstellung von Aluminium, die Bereitung von Chlor und Natron direkt aus dem Kochsalz, die elektrische Bleicherei, die Darstellung organischer, besonders für die Medizin wichtiger Präparate, so des Chloroforms, Chlorals, Jodoforms, Aristols etc. Man machte sich die mächtigen Wirkungen des elektrolytisch entstehenden Wasserstoffs und Sauerstoffs zu Nutzen und der gigantisch in die Höhe wachsenden Elektrotechnik gewährte die Elektrochemie in den Akkumulatoren die Möglichkeit der Aufspeicherung und rationellen Wiederverwertung elektrischer Kraft.

Während aber die rein chemische Technik durch die chemischen Laboratorien an Hochschulen und Fabriken nicht nur durch Heranbildung junger auf der Höhe der Wissenschaft stehender Kräfte, sondern auch durch intensives Arbeiten auf rein wissenschaftlichem Gebiete der willkommenen Förderung ihrer Interessen sich erfreuen durfte, war für die elektrochemischen Zweige die Möglichkeit der Beschaffung gründlich vorbereiteter Elektrochemiker nnr im geringsten Grade vorhanden, denn es fehlte fast ganz an geeigneten Instituten, in denen ein planmässiger Unterricht in diesem Zweige der chemischen Thätigkeit erteilt wurde. Die sich für Elektrochemie interessierenden Studierenden mussten sich vielmehr mit dem Arbeiten in elektrotechnischen Laboratorien begnügen, welch letztere wohl sicher nicht den Zwecken chemischer Forschung dienen können. Allerdings bestehen schon längere Zeit einzelne Laboratorien, die sich speziell der Pflege der Elektrochemie widmen, so das häufig genannte Laboratorium des Prof. Dr. A. Classen in Aachen, in dem für die elektrolytische Analyse geeigneten Methoden ausgearbeitet wurden, und vor allem auch das elektrochemische Laboratorium der technischen Hochschule in München, gegründet und geleitet von Prof. Dr. W. v. Miller, das nicht nur auf diesem analytischen Gebiete thätig ist, sondern sich der Bearbeitung der Elektrolyse in ihrer Gesamtheit, vornehmlich auch der organischen Körper widmet.

Wohl angeregt durch die Erkenntnis, dass dem Gebiete der Elektrochemie durch planmässiges Studium neue und äusserst wichtige Seiten abzugewinnen seien, ist der Gedanke der allgemeineren Einführung spezieller elektrochemischer Laboratorien zu einem höchst aktuellen geworden. In diesen Laboratorien soll dem jungen Chemiker — die Elektrochemiker müssen vorerst wirkliche Chemiker sein, nicht Elektrotechniker, die ein wenig in die Chemie hereingeschaut haben, — die Möglichkeit des Studiums der Elektrochemie verschafft werden, damit er für die spätere Praxis die nötige Vorbildung erhält, die ihn befähigen soll, selbständig auf diesem Gebiete thätig zu sein. Weiter aber sollen sie den Zweck verfolgen, elektrochemische Studien zu fördern und brauchbare Methoden für die chemische Forschung und die chemische Technik durch Nutzbarmachung des elektrischen Stroms auszuarbeiten. Wie weit der Boden für solche Anschauungen schon vorbereitet ist, lässt sich schon daraus ersehen, dass auch die grossen chemischen Fabriken, deren wissenschaftliche Laboratorien, vor allem gefördert durch die mächtigen Kräfte der Technik, nunmehr daran gehen, spezielle elektrochemische Laboratorien zu gründen, um in dem sich entfaltenden Wettstreite nicht hintan zu bleiben.

Es ist nun Zweck der folgenden Zeilen, die

Einrichtung elektrochemischer Laboratorien sowohl im Allgemeinen als Speziellen näher auszuführen, welches Vorhaben umsomehr Berechtigung haben dürfte, als über diesen Gegenstand noch nichts Umfassendes vorliegt. Wir müssen uns natürlich in unseren Ausführungen hauptsächlich auf Laboratorien für den Unterricht oder für allgemeine Zwecke beschränken, doch ist klar, dass auch für grosse Fabrikslaboratorien die hier gegebenen Verhältnisse grundlegend sind. Im allgemeinen Teil sollen die wichtigsten Gesichtspunkte gezeigt werden, nach denen bei der Anlage von elektrochemischen Laboratorien zu verfahren ist, der spezielle Teil wird an der Hand zahlreicher Pläne und Abbildungen die Ausführungen selbst erläutern.

I. Allgemeine Betrachtungen.

Für den Betrieb eines elektrochemischen Laboratoriums, das im Grossen und Ganzen natürlich all die Einrichtungen eines gewöhnlichen chemischen Laboratoriums besitzen muss, ist das erste Erfordernis eine geeignete Elektrizitätsquelle, in zweiter Linie handelt es sich um die möglichst zweckmässige Anlage der Leitungen, um die Messapparate, Schalttafeln, Regulierwiderstände und zuletzt auch um eine praktische Ausgestaltung und Ausstattung des Arbeitsraumes.

1. Als stromerzeugende Apparate kommen für die Elektrolyse in Betracht: die galvanischen Elemente, die Thermosäulen, die Dynamomaschinen mit oder ohne Akkumulatoren.

Die galvanischen Elemente besitzen vor allem den unstreitigen Vorzug, dass sie ohne viel Umstände Strom zu liefern vermögen, und dass man durch richtige Schaltung einer Anzahl derselben alle gewünschten Stromverhältnisse erzielen kann. Von denselben existiert eine Unzahl der verschiedensten Konstruktionen, einzelne dieser erfreuen sich für bestimmte Zwecke einer grossen Verwendung. Für die Zwecke eines elektrochemischen Laboratoriums, also zur Ausführung von Elektrolysen können sich für die meisten Fälle nur solche Elemente eignen, welche einen starken Strom für genügend lange Zeit hergeben können, in ihrer Bedienung nicht zu umständlich sind und eine möglichst konstante Spannung haben. Nur für spezielle Arten von Elektrolyse wird man auch schwachstromige Elemente verwenden können, so benützt Freudenberg (B. d. d. chem. Ges. 1892. 2492) zu Metalltrennungen Leclanché-Elemente, weil dieselben eine für die Abscheidung des einen der betreffenden Metalle gerade genügende Spannung ergeben. Als ein für elektrochemische Zwecke geeignetes Element mit starkem konstanten Strom ist eigentlich nur das Element von Bunsen zu bezeichnen. Je nach seiner Grösse kann es Ströme bis 15 Amp. und mehr länger denn 10 Stunden liefern, und deshalb wurde es früher vielfach in galvanoplastischen Anstalten und in Unterrichtslaboratorien verwendet. Es besitzt jedoch einige sehr ins Gewicht fallende Unannehmlichkeiten, die seiner allgemeinen Anwendung sehr im Wege stehen. Die hervorstechendste und lästigste ist, dass es als depolarisierendes Mittel der Salpetersäure bedarf, welche bei der Thätigkeit des Elementes nitrose Gase abgiebt, die den Atmungsorganen äusserst gefährlich sind. Beim Füllen und Entleeren der Batterie muss man sich daher sehr hüten, diese Gase einzuatmen, überhaupt ist die Batterie während des Arbeitens sowohl zum Schutze der Gesundheit der Laboranten als auch zur Verhütung des Zerfressens von Metallgegenständen in gutziehenden Abzügen aufzustellen. Wenn man sich jedoch schnell einen starken elektrischen Strom verschaffen will, ohne im Besitze anderer Hilfsmittel zu sein, dann sind diese Elemente trotz ihrer Schattenseiten sehr wohl geeignet.

Einer Abart des Bunsen'schen Elementes, welche wohl alle Vorzüge desselben, vornehmlich den, starke Ströme bei grosser Konstanz der Spannung zu liefern, nicht aber seine offenkundigen Nachteile besitzt, müssen wir noch gedenken. Dieses Element und die dazu verwendete Depolarisationsflüssigkeit wurde von G. Oppermann angegeben und dasselbe ist in dieser Zeitschrift 1894 Seite 62 beschrieben. Ob jedoch die immerhin nicht besonders einfache Behandlungsweise desselben für die allgemeine Anwendung nicht hinderlich ist, möchten wir dahingestellt sein lassen.

Von den Schädlichkeiten des Bunsen'schen Elementes frei sind nun allerdings Elemente, wie sie bis jetzt noch immer im Telegraphenbetriebe angewendet werden, die Kupfer-Zinkelemente in der Abart der Meidinger- und verwandter Elemente. Doch sind dieselben und selbst in sehr grosser Form nur zur Abgabe schwacher Ströme geeignet, können also nur für einige besondere Zwecke dienen und sind als Stromquelle für Laboratorien nicht zu empfehlen. Rüdorff allerdings schwärmt sehr für diese Elemente und hat auch eine Reihe von Methoden der quantitativen Metallabscheidung mit Hilfe der Meidinger-Elemente angegeben, wobei Messinstrumente unnötig sind, (Zts. f. angew. Chem. 1892, 3, 197, 695; 1893, 450); doch sind wie Thomälen (Chem. Ztg. 1894, 71, 1552; s. a. d. Ztschr. 1894, 147) beweist, in vielen Fällen die damit erzielten Resultate unbrauchbar. Aber schon

wegen der ungenügenden Stromabgabe können diese Elemente für einem grösseren Betrieb nicht in Betracht kommen.

Mit der Erfindung der Kupfer-Zink-Alkalielemente sind ebenso kräftige als langausdauernde Elemente den Zwecken elektrochemischer Thätigkeit zugeführt worden. Allerdings sind die ursprünglichen Elemente (s. Geschichte dieser Elemente d. Zeitschrift 1894. 109) von ziemlich unvollkommener Konstruktion gewesen und haben den in sie gesetzten Hoffnungen nicht ganz entsprochen. Durch fortgesetzte Bemühungen aber wurde das Element soweit vervollkommnet, dass es nun in ganz vorzüglicher Weise arbeitet. Die Firma Umbreit & Matthes in Leipzig bringt solche Elemente, die sich durch sehr einfache und kostenlose Regenerierung auszeichnen, schon seit einigen Jahren in den Handel.

Bekanntlich sind auf dem Prinzip dieser Kupfer-Zink-Alkali-Elemente die Akkumulatoren Wadell-Entz aufgebaut (d. Ztschr. 1895, 224), mit welchen die Hagener Akkumulatoren-Fabrik Versuche zum Betriebe von elektrischen Trambahnen unternimmt. Sie zeichnen sich gegenüber den Bleiakkumulatoren durch ein geringeres Gewicht bei gleicher Kapazität und durch die Möglichkeit, eine beliebig grosse Entladestromstärke ohne Schädigung entnehmen zu können, ganz augenfällig aus. Besonders der letztere Umstand würde für die Verwendung dieser Accumalatoren zur Stromlieferung für elektrochemische Zwecke ganz besonders sprechen.

Weitere Elemente kommen für den Betrieb elektrochemischer Laboratorien eigentlich nicht mehr in Betracht, die einen sind nicht geeignet, die andern in ihrer Behandlungsweise zu umständlich.

Eine sehr praktische und äusserst angenehme Stromquelle stellen die Thermosäulen vor. Sie gestatten, und dies ist ein äusserst schätzbarer Vorzug, besonders für Metalltrennungen, bis zu einem gewissen Grade die Entnahme der verschiedensten, um kleine Intervalle auseinanderliegenden Spannungen, was in gleicher Weise durch keine andere Stromquelle zu erreichen ist. Allerdings hatten die bis zur Erfindung der Gülcher'schen Thermosäule besonders für Laboratoriumszwecke verwendeten Konstruktionen bedeutende Nachteile; die Stromstärke, die sie lieferten, war nur sehr gering, der Widerstand der Säule ein sehr grosser, zudem waren sie leicht zerbrechlich, und dann, weil reperaturunfähig, nicht mehr zu gebrauchen. Die Gülcher'sche Säule — E. Z. 1890, 187, 433 — bedeutete daher einen grossen Fortschritt auf diesem Gebiete. Eine grosse Säule liefert bei Einschaltung sämtlicher Elemente und bei sehr sparsamen Gasverbrauch eine Spannung von 4 Volts und eine Stromstärke von etwa 4 Amp. Dabei sind die Apparate fast unverwüstlich und halten bei vernünftiger Behandlung ihre Leistung immer auf gleicher Höhe. Besonders nachdem Elbs (Chem. Ztg. 1893, 17, 66, 97) gezeigt hat, dass durch einen kombinierten Betrieb unter Zwischenschaltung von Akkumulatoren eine äusserst bequeme Verwendung dieser Säulen möglich ist, haben sich solche Gülcher'sche Thermosäulen in vielen Laboratorieu eingebürgert. E. Leyboldt's Nachfolger in Köln liefern diese Säulen mit den dazu passenden Akkumulatoren (4 Stück transportable Zellen von je 8 Amp. Std. Kapazität in Holzkasten montiert, der zugleich eine bequeme und einfache Schaltungsvorrichtung trägt). Wir können aus eigener Erfahrung gerade diese Art der Stromerzeugung für kleinere Laboratorien ganz speziell empfehlen, da die Handhabung der Apparate eine äusserst einfache, der Betrieb ein sehr sicherer und sauberer ist.

Für grössere Laboratorien mit einem Stromkonsum von 100 und mehr Ampèrestunden täglich, ist die Verwendnng von Dynamomaschinen mit oder ohne Akkumulatoren nötig. Für alle Elektrolysen gewöhnlicher Art sind nur Gleichstrommaschinen zu gebrauchen und von diesen wieder die sogenannten Nebenschlussmaschinen, weil dieselben durch einen Polarisationsstrom, der bei allen Elektrolysen nach Aufhören des Zersetzungsstromes auftreten kann, nicht umpolarisiert werden. Die Hauptstrom- und Kompoundmaschinen dagegen unterliegen dieser sehr unangenehmen Einwirkung. Die Dynamomaschinen können in den verschiedensten Grössen mit ganz bsetimmten Leistungen gebaut werden und gestatten die Erzeugung vollkommen konstanter Ströme. Für gewöhnlich sind sie auf bestimmte Spannungen gebaut, durch Regulierung der Feldstromstärke vermittelst eines Nebenschlussregulators können jedoch beliebig niederere Spannungen abgenommmen werden. Um aber auch eine Änderung von Spannung und Stromstärke in weitere Grenzen vornehmen zu können, hat man gerade für elektrochemische Zwecke Maschinen gebaut, welche die Abnahme der verschiedensten Leistungen an Stromstärke und Spannung ermöglichen. Dies wird sowohl durch Parallel- oder Hintereinanderschalten zweier Wicklungen auf dem Anker, welche zu zwei Kommutatoren führen, als auch durch verschiedene Schaltung der Feldmagnetwicklungen erreicht. Eine solche Maschine hat Borchers in der Zeitschrift für angewandte Chemie näher beschrieben.

Durch alle diese Konstruktionen ist dem

Bedürfnis der verschiedensten Spannungen und Stromstärken allerdings entsprochen; für den Betrieb eines Laboratoriums aber, in dem gleichzeitig die verschiedenartigsten Elektrolysen ausgeführt werden sollen, genügt dies jedoch nicht, man muss dann zu speziellen Hilfsmitteln greifen, um eine Teilung der Stromspannung vornehmen zu können. Eine einfache, aber mit einer grossen Stromverschwendung verknüpfte Einrichtung zur Erreichung dieses Zweckes ist der auch von Classen benutzte Siebwiderstand (s. Lehrbuch d. Elektrolyse); die wichtigste und rationellste Methode aber ist die Teilung der Spannung durch Akkumulatoren.

Damit sind wir bei der empfehlenswertesten Art der Stromerzeugung für elektrochemische Zwecke angelangt, empfehlenswert nicht nur wegen der grossen Konstanz der von den Akkumulatoren gelieferten Ströme, sondern auch wegen der Leichtigkeit, jede gewünschte Stromspannung auf einfachste Weise zu erreichen. Hier haben die Akkumulatoren nicht als Stromreserve oder als Zusatzkraft zu fungieren, wie es bei elektrotechnischen Betrieben, elektrischen Zentralen etc. der Fall ist, sie nehmen vielmehr in den verschiedensten Gruppierungen ganz allein die Stromerzeugung auf sich und werden nur je nach Bedarf von der Dynamomaschine geladen, am besten ohne gleichzeitige Benutzung zur Elektrolyse. Da der Widerstand der Akkumulatoren sehr gering, der Nutzeffekt derselben an Ampèrestunden 90% und darüber, der Nutzeffekt an Wattstunden etwa 70—75% beträgt, so gestaltet sich der Betrieb mit Akkumulatoren, besonders auch in Hinsicht auf die grosse Gleichmässigkeit der Stromerzeugung, ganz besonders vorteilhaft.

Wie wir sehen, dienen zur Elektrolyse nur Gleichstromerzeuger, denn der Wechselstrom bringt eigentliche Elektrolysen nicht zu stande. Das aber auch mit Hilfe von Wechselströmen äusserst interessante chemische Umsetzungen auszuführen sind, beweisen die Versuche von Drechsel (Journ. f. prakt. Chem. 20, 378; 22, 481; 29, 229; 34, 135; 38, 65). Es ist daher für eine vollkommene Einrichtung auch die Anschaffung einer Wechselstrommaschine anzuraten. Eine solche Anschaffung wird besonders dadurch erleichtert, dass es Dynamomaschinen giebt, welche nicht nur Gleichstrom, sondern auch ein- und mehrphasigen Wechselstrom abzunehmen gestatten. Eine solche Universalmaschine würde wohl für die meisten Bedürfnisse genügen, zur Veränderung der Stromgrössen des Wechselstromes können mehrere Transformatoren oder auch ein besonders konstruierter Transformator mit Unterabteilungen dienen.

2. Dieselbe Wichtigkeit wie die Stromquellen beanspruchen die Messinstrumente. Früher unterliess man bei elektrochemischen Arbeiten die Messung der Stromgrössen fast ganz, oder man benutzte zur approximativen Feststellung derselben ganz ungeeignete Apparate, so z. B. für Stromstärken die Knallgasvoltameter und zwar ohne gleichzeitige Einschaltung des betreffenden Versuches. Dass durch eine solche Arbeitsweise nicht nur die thatsächlichen Verhältnisse in gar keiner Beziehung zu den gemachten Beobachtungen standen, sondern auch die mitgeteilten Angaben eine genaue Wiederholung durch andere Forscher unmöglich machten, wurde lange nicht eingesehen. Ja, ein Autor hat sogar in neuerer Zeit die Angabe der Zahl der für einen Versuch nötigen Elemente für vollkommen ausreichend bei quantitiven Metallfällungen bezeichnet (s. Rüdorff a. a. O.) Erst allmählich ist man zur Einsicht gelangt, dass die genauen Stromdichten bei den Metallfällungen wie auch bei andern Elektrolysen massgebend für die beabsichtigte Reaktion sind, und dass zur Erreichung dieser Kenntnis nur die Verwendung der in der Elektrotechnik schon längst benutzten elektrischen Messinstrumente führen kann. Erst durch diese Einführung sind genaue Arbeiten möglich geworden und vor allen Dingen sind solche mit Angabe der Stromgrössen versehene Versuche auch für andere Experimentatoren reproduzierbar geworden. In dieser Beziehung ist besonders das elektrochemische Laboratorium der techn. Hochschule München reformierend vorgegangen, indem es für eine grosse Reihe von Metallfällungen und -Trennungen die Normal-Stromdichten feststellte. (S. v. Miller & Kiliani, Lehrbuch der analytischen Chemie. 2. Aufl.) Auch Classen, der in den früheren Auflagen seines Lehrbuches der Elektrolyse das Knallgasvoltameter empfahl und bei der Metallfällung seine Angaben auf dasselbe bezog, hat in einer neueren Publikation (B. d. d. chem. Ges. 1894 27. Bd. p. 2060 s. a. d. Ztschr. 1894. 144) die Anwendung von Messinstrumenten als äusserst notwendig und unumgänglich bezeichnet.

Die Messung der elektrischen Grössen beschränkt sich bei gewöhnlichen elektrolytischen Arbeiten hauptsächlich auf die der Stromstärke, welche in Beziehung zur Oberfläche der betreffenden Elektrode die Stromdichte ergiebt (anzugeben als ND_{100}-Stromstärke pro 100 qcm Elektrodenfläche) und auf die in vielen Fällen ebenso notwendige Spannungsmessung.

Widerstandsmessungen sind für gewöhnlich nicht vorzunehmen, man begnügt sich hier meistens mit der Angabe des Gesamtwider-

standes, welcher sich durch Division der Stromstärke in die bei der Zersetzung an den Elektroden herrschende Spannungsdifferenz ergiebt, wobei man die Polarisationsspannung auch als Widerstand erhält. Sollen Widerstandsmessungen ausgeführt werden, so kann dies nach bekannten Prinzipien ja sehr leicht geschehen.

Die Messung der Stromstärke kann auf verschiedene Weise vorgenommen werden. Am einfachsten geschieht sie durch Einschaltung eines Ampèremeters in den betreffenden Stromkreis. Es existieren von diesen Instrumenten eine grosse Reihe von Konstruktionen, jedoch nicht alle derselben eignen sich in gleicher Weise für die allgemeinen Zwecke eines elektrochemischen Laboratoriums. Bei elektrochemischen Arbeiten kommen nämlich die verschiedensten Stromstärken von ganz minimalen, etwa 0,005 bis zu beliebig hohen zur Verwendung. Die gewöhnlichen technischen Instrumente besitzen aber nur einen beschränkten Messbereich und ausserdem für geringe Stromstärken einen zu hohen Widerstand; solche Instrumente eignen sich daher hauptsächlich nur zu bestimmten Zwecken z. B. zur Messung bei der Ladung von Akkumulatoren, bei Ausführung galvanostegischer und galvanoplastischer Arbeiten, bei Schmelzversuchen im Lichtbogen etc. etc. Für die wissenschaftlichen Untersuchungen im Laboratorium sind dagegen, wenn nicht eine Reihe derartiger technischer Instrumente und komplicierte Leitungsanlagen und Schaltungen notwendig werden sollen, Instrumente erforderlich, welche die verschiedensten Stromstärken mit genügender Genauigkeit zu messen gestatten, ohne zugleich einen zu hohen Widerstand zu besitzen. Solche sind z. B. die sogenannten technischen Galvanometer von Prof. Dr. Edelmann in München, in der Form von Boussolen, welche mit verschiedenen verschiebbaren Rollen versehen sind, welche Instrumente aber auch mit nur einer Rolle von sehr geringem Widerstand durch Nähern oder Entfernen derselben die Messung von Strömen von 0,002—20 Amp. erlauben. Wir möchten gerade diese Art von Instrumenten zur Verwendung für elektrochemische Laboratorien empfehlen, da sich, wie im speziellen Teil gezeigt werden soll, mit denselben grosse Vereinfachung der Leitungsanlage und der Messgelegenheit für eine grössere Reihe der verschiedensten gleichzeitig stattfindenden Elektrolysen verbinden lässt.

Man kann aber auch die Messung der Stromstärke in der Weise ausführen, dass man das Instrument nicht in den Stromkreis, sondern im Nebenschluss zu einem bestimmten Widerstand bringt. Je nach der Stromstärke wird an den Enden dieses Widerstandes eine bestimmte Spannungsdifferenz erzeugt, durch welche ein kleiner Zweigstrom im Instrument entsteht, der gemessen werden kann und zugleich ein Mass für den im ersten Stromkreis zirkulierenden Strom abgiebt. Allerdings ist diese Art von Messung nicht so absolut genau, doch genügt sie vollkommen für elektrochemische Untersuchungen. Bei diesen Messungen sind, wenn die Genauigkeit nicht zu sehr beeinträchtigt werden soll, Instrumente mit hohem Widerstand z. B. 100 und mehr Ohm zu verwenden, da durch Einschaltung des Instruments je nach seinem Widerstand, woraus eben die Stromstärke des Zweigstromes resultiert, ein grösserer oder geringerer Spannungsabfall an den Enden des Messwiderstandes eintritt. Für diese Art von Messungen eignen sich neben feinen Voltmetern besonders Spiegelgalvanometer am besten, da dieselben eine hohe Empfindlichkeit besitzen und bequem und scharf abzulesen sind. Durch Vorschaltwiderstände und geeignete Auswahl der Messwiderstände kann zudem der Messbereich in beliebigen Grenzen erweitert werden. Gegenüber der direkten Strommessung besitzt diese Methode für spezielle Fälle manche besonders schwerwiegende Vorteile, die Leitungsanlage kann dadurch in weitausgedehnten Räumen ausserordentlich vereinfacht werden, und das Instrument braucht nicht im Elektrolysenraum untergebracht zu sein, sondern kann sich in einem vor Störungen geschützten Zimmer befinden.

Ebenso wichtig wie die Strommessung ist in vielen Fällen die Spannungsmessung. Bei der Abscheidung der Metalle kann durch Unterschiede in der verwendeten Spannung eine Trennung der einzelnen Metalle erzielt werden; für die Akkumulatoren ergiebt die Spannungsmessung wichtige Anhaltspunkte über die fortschreitende Ladung oder zu beendende Entladung, bei technischen Elektrolysen ist die Kenntnis der erforderlichen Spannung ein wichtiger Faktor für die Berechnung des zum Prozesse nötigen Kraftaufwandes etc. etc. Als Spannungsmesser dienen die sogenannten Voltmeter, welche an den betreffenden Punkten, an denen die Spannungsdifferenz gemessen werden soll, in eine Stromabzweigung eingeschaltet werden. Bei den Voltmetern ist durch Vorschaltwiderstände sehr einfach ein weiter Messbereich ermöglicht, so dass ein Instrument den verschiedenartigsten Ansprüchen genügen kann. Gewöhnliche technische Instrumente sind wenig empfehlenswert, ausser wo es sich um ungefähre Messungen, wie beim Arbeiten an Akkumulatoren, handelt. Zur Verwendung in elektrochemischen Laboratorien eignen sich

Siemens Torsionsgalvanometer und besonders auch die Weston-Instrumente, die sich durch grösste Konstanz ihrer Angaben auszeichnen.

3. Zur Regulierung der Stromstärke, was bei elektrischen Arbeiten unerlässlich ist, dienen aus den verschiedensten Materialien hergestellte und nach vielerlei Konstruktionen ausgeführte Widerstände. Bei den elektrochemischen Arbeiten handelt es sich weniger um genaue Widerstände, diese dienen hauptsächlich nur zu Messungen; die Grösse des Widerstandes kommt auch nicht recht in Betracht, es handelt sich nur darum, eine entsprechende Regulierung der Stromstärken vorzunehmen. Zu diesem Behufe sind die den bekannten Siemens'schen Widerstandskasten nachgebildeten Widerstandsapparate nicht besonders geeignet, selbst nicht, wenn an Stelle der Stöpselverbindungen Quecksilberkontakte angebracht sind, wie es bei den Widerständen von Classen ausgeführt ist; denn durch derlei Apparate wird die Einfachheit und Schnelligkeit der Regulierung beinträchtigt. Auch die von v. Klobukow (Zts. f. prakt. Chem. 1888, 375) konstruierten sogenannten Stempelrheostaten, die allerdings eine sehr einfache Handhabung gestatten, haben sich nicht bewährt. Noch weniger aber können Glühlampenbatterien, wie sie für elektrotechnische Messungen vielfach angewandt werden, zur Regulierung dienen, denn dieselben hätten nur Wert, wenn mit unverhältnismässig hohen Betriebsspannungen gearbeitet werden müsste, was aber eine ganz enorme Kraftverschwendung bedeuten würde. Am besten erweisen sich die auch in der elektrotechnischen Praxis verwendeten Kurbelrheostaten, die in den verschiedensten Ausführungen je nach der verlangten Regulierfähigkeit zur Anwendung gelangen können.

Da es oft sehr erwünscht ist, eine ganz genaue Einstellung der Stromstärke zu erhalten, wozu meistens die gewöhnlichen Konstruktionen nicht zu gebrauchen sind, empfiehlt es sich Rheostaten nach dem im El. Anz. 1893, 1107 angegebenen Prinzip zu verwenden. Aus eigener Erfahrung können wir Widerstandsapparate in folgender Ausführung zur Anwendung empfehlen. An einem zentralen Messingstab sind drehbar und in leitender Verbindung zwei Messingkurbeln befestigt, von denen jede auf einer ihr zugehörenden Reihe von Messingknöpfen mit genügender Reibung schleift. Zwischen je zwei Knöpfen, die zur einen Kurbel gehören, sind Widerstände von 1 Ohm aus Nickelindraht befestigt, zwischen je zwei Knöpfen der andern Kurbel solche von 0,1 Ohm. Sind von jeder Reihe 10 Knöpfe vorhanden, so kann man Widerstände von 0—9,9 Ohm in Abständen von 0,1 Ohm zur Einschaltung bringen, was für die meisten Zwecke mehr als genügend sein dürfte. Für noch feinere Einstellungen kann man auch die Abteilungen zu 0,05 und 0,5 Ohm einrichten. Die Widerstände sind in dem Hohlraum eines Zinkcylinders untergebracht, der über die kreisrunde hölzerne Deckel- und Bodenplatte geschoben und an diesen befestigt ist. Die Stromzuleitung geschieht einfach an zwei nebeneinanderliegenden Knöpfen der einen und der anderen Kurbel durch eingedrehte Klemmschrauben.

Sollten noch grössere Widerstände erforderlich sein, und dieser Umstand ist z. B. immer dann zu berücksichtigen, wenn man zur Ausführung von Metallfällungsanalysen sich einer gemeinsamen Batterie von 2 Akkumulatorenzellen bedient, dann wäre es zu umständlich, derartige Apparate für noch höhere Widerstände zu bauen, man benutzt dann einfache Zusatzwiderstände von beispielsweise 5 oder 10 Ohm, die mit einem der obigen Apparate in den Stromkreis miteingeschaltet werden, bis die gewünschte Stromstärke erreicht ist.

Es ist als selbstverständlich zu betrachten, dass bei der Konstruktion der Widerstände diejenige Drahtstärke verwendet wird, welche der höchsten Stromstärke entspricht, bis zu welcher der betreffende Apparat benutzt werden soll.

Wir möchten hiermit diese allgemeinen Bemerkungen beschliessen, um dann im speziellen Teil die wirkliche Ausführung der für die verschiedensten Bedürfnisse eines elektrochemischen Laboratoriums erforderlichen Einrichtungen ausführlicher zu besprechen,

LADUNG KLEINER AKKUMULATOREN-BATTERIEN MITTELS BELEUCHTUNGSSTRÖMEN BESONDERS FÜR FABRIK-LABORATORIEN.

Von *Dr. Hans Landolt. (Deuz-Cöln.)*

Die fortschreitende Entwicklung der Elektrolyse auf allen Gebieten der technischen Chemie machen heute in jedem Fabrik-Laboratorium eine Elektricitätsquelle wünschenswert, sowohl für analytische Zwecke wie zu kleineren Versuchen.

Eine Batterie von einigen Akkumulatorenzellen mässiger Grösse ist hierzu unstreitig

für den Praktiker am geeignetsten, sie ist stets gebrauchsbereit und verlangt nur wenig Wartung. In den meisten Fällen fehlt es aber an einer geeigneten Ladevorrichtung. Primäre Batterien hierzu zu verwenden ist zu unbequem und zeitraubend, für die Verwendung von Thermosäulen fehlt oft das nötige Leuchtgas, auch sind deren Leistungen sehr begrenzt, die Anschaffung einer Dynamomaschine mit Betriebsmotor ist meistens zu teuer.

In vielen Fabriken ist eine Dynamomaschine für Beleuchtungszwecke vorhanden, und wäre deren Benützung sehr bequem, müsste nicht wegen der hohen Spannung dieser Maschinen durch einzuschaltende Widerstände ein so grosser Teil der Energie vernichtet werden, dass die Ladung sehr teuer wird. Denn, angenommen, es sollte z. B. mit Maschinenstrom von 110 Volt eine Akkumulatoren-Batterie von 4 Zellen geladen werden, so müssen um einen Ladestrom von geeigneter Stärke zu erhalten, 100 Volt durch Widerstände vernichtet werden, was einen Energieverlust von über 90 % bedeutet.

Zweig der Beleuchtungsanlage mit 7 Lampen L à 16 N Kerzen in Parallelschaltung wurde so eingerichtet, dass er von einem im Laboratorium angebrachten Umschalter U nach Belieben geöffnet oder geschlossen werden kann. Neben jede Lampe dieses Zweiges wurde eine solche von 25 Kerzen Lichtstärke L' gehängt, einerseits an die negative Stromleitung angeschlossen, andererseits an einen gemeinschaftlichen Draht, der erst zu den Akkumulatoren und von dort zu demselben Umschalter U führt. Soll nun geladen werden, so wird die Verbindung der positiven Stromleitung mit Kontact C' hergestellt, die Lampen L erlöschen, der Strom geht durch die Akkumulatoren und die Lampen L'.

Man erhält so bei auf Spannung geschalteten Akkumulatoren einen vollkommen ausreichenden Ladestrom von 4–5 Ampère, indem bei dieser Anordnung jede Lampe L' 0,6—0,7 A. durchgehen lässt, wobei ihre Leuchtkraft durch Hinwegnahme von ca. 10 Volt in den Akkumulatoren auf die der Lampen L sinkt. Durch Anbringung einer grösseren oder kleineren Anzahl Lampen

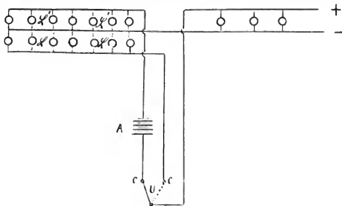


Fig. 1.

Eine einfache Vorrichtung, um öconomisch von einer Licht-Dynamo eine Laboratoriumsbatterie zu laden, besteht darin, dass man als Widerstände Glühlampen benützt, die in dem, dem Aufstellungsorte der Batterie zunächst gelegenen Fabrikteile zur Beleuchtung dienen, während eine Anzahl anderer Lampen, die in den Nächten, wo nicht geladen wird, dort brennen, zum Ausschalten eingerichtet sind.

Verfasser hat zur Ladung einer Akkumulatoren-Batterie von 4 Zellen à 70 Ampere-Stunden folgende Anordnung getroffen, die sich gut bewährt hat:

Ein dem Laboratorium zunächst gelegener

hat man es in der Hand, je nach örtlichen Verhältnissen und Kapazität der Akkumulatoren, eine andere Stromstärke zu erhalten.

Wo die Aufhängung der doppelten Lampenzahl nicht tunlich ist, kann man die Einrichtung nach Fig. 2 treffen.

Man führt die eine Stromleitung einer Anzahl Glühlampen ins Laboratorium zu einem Umschalter, mittels dessen man den Strom entweder direkt oder durch die zu ladenden Zellen zu den Lampen führen kann. Es wird dann notwendig, so oft man laden will, in dem unterbrochenen Stromzweige die Lampen durch solche von höherer Leucht-

kraft, bezw. geringerem Widerstande zu ersetzen, was keine grosse Mühe verursacht, besonders wenn nur eine ganz kleine Batterie Messinstrumente controlliert zu werden braucht, da er genau durch die Zahl der Lampen bestimmt ist, die ihn vermitteln; nur eine

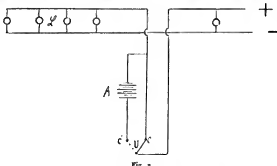


Fig. 2.

zu laden ist, wozu der Strom einiger weniger Lampen genügt. Zum Schlusse ist noch hervorzuheben, dass der Ladestrom durch keine Bleisicherung ist vorsichtshalber in die Leitung einzufügen.

VERSUCHE MIT SILBERSULFID.

(Anzeige) von *Theodor Gross.*

Im Verlauf einer elektrolytischen Untersuchung*) habe ich Anlass genommen, Versuche mit Silbersulfid anzustellen, über die ich hier eine vorläufige Mitteilung geben will.

Das verwendete Silbersulfid wurde aus reiner Silbernitratlösung durch überschüssiges Ammoniumsulfid gefällt und mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur vollständig ausgewaschen. Sein Gewicht konnte berechnet werden, indem das gefällte Silbernitrat genau gewogen war und das Gewicht der in der dekantierten Flüssigkeit suspendierten Silbersulfidteilchen bestimmt wurde.

1. Auf so dargestelltes Silbersulfid liess ich elektrolytischen Wasserstoff einwirken. Es diente dazu ein Apparat aus zwei Glasröhren, die durch ein schlangenförmig gebogenes Querrohr miteinander verbunden sind. In ihre unteren zugeschmolzenen Enden sind als Elektroden kurze Platindrähte eingeschmolzen. Auf die Kathode wurde das feuchte Silbersulfid gebracht, die leitende Flüssigkeit war verdünnte Schwefelsäure. Die bei der Elektrolyse an der Kathode und an der Anode entweichenden Gase wurden mittelst Gasleitungsröhren, die in die oberen Enden der die Elektroden enthaltenden Glasröhren eingesetzt waren, ohne Verlust in vorgelegte verdünnte Silbernitratlösung geleitet. Die Stromstärke konnte so reguliert werden, dass, während an der Anode eine lebhafte Gasentwickelung stattfand, der Wasserstoff an der Kathode zuerst fast vollständig von dem Silbersulfid absorbiert wurde; erst allmählich begann die Fällung des vorgelegten Silbernitrats, indem aus dem Silbersulfid eine graue schwammige Masse entstand. Der Niederschlag in der Vorlage bestand zumeist aus grauschwarzen glänzenden Blättchen. Wurde er nach Unterbrechung des Stromes vollständig ausgewaschen, wiederum an die Kathode gebracht und der Strom von neuem geschlossen und dieses Verfahren einige Male wiederholt, so konnte das Silbersulfid vollständig in die eben erwähnte graue Masse umgesetzt werden, während nur eine sehr geringe Menge Gas in die Vorlage überging und dort nur eine ganz unbedeutende Fällung bewirkte. Die auf der Seite der Anode vorgelegte Silbernitratlösung blieb völlig klar, wenn eine Mischung der Flüssigkeit in beiden Röhren — etwa durch Bewegen des Apparates — vermieden wurde. Andernfalls erfolgte auch in ihr eine Fällung von ganz ähnlicher äusserer Beschaffenheit wie die in der anderen Vorlage. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die an der Kathode er-

*) M. vergl. diese Ztschrft. 1894 Hft. 5 und Vorträge in der Berliner physikal. Gesellschaft.

haltene Masse vollständig mit Wasser ausgewaschen und dieses und die elektrolysierte Schwefelsäure mit Silbernitratlösung im Überschusse versetzt, wodurch ein Niederschlag fiel, der dem in der vorgelegten Silbernitratlösung erhaltenen ähnlich war. Er wurde vollständig mit Ammon und Wasser ausgewaschen und mit dem ebenfalls vollständig ausgewaschenen Niederschlage aus der Vorlage vereint untersucht. Diese Masse (1) verhielt sich in wesentlichen Punkten anders als Silbersulfid.

Wurde sie mit Salpetersäure (1 Vol. Säure von 1,4 sp. G. und 1 Vol. Wasser) erhitzt, so zerfiel sie nicht in Schwefel und in Lösung gehendes Silber, sondern es blieb eine hellbraune, freien Schwefel nicht enthaltende Masse ungelöst, auf die Salpetersäure nicht weiter einwirkte. Durch Schmelzen mit Kaliumhydrat und Salpeter im Silbertiegel wurde sie zerlegt. In dem wässrigen Auszuge der Schmelze gab Bariumnitrat einen Niederschlag, der feucht seinem Aussehen nach von Bariumsulfat nicht zu unterscheiden war, an der Luft geglüht, aber eine graue Farbe annahm, die durch Behandlung mit Salpetersäure nicht verschwand. Das Gewicht dieses Körpers in sämtlichen aus (1) erhaltenen Flüssigkeiten betrug, selbst wenn man ihn als reines Bariumsulfat betrachten wollte, noch etwa 15 pCt weniger als dem Gewichte des ursprünglich verwendeten Silbersulfids entsprach. Verluste an Schwefel oder Schwefelverbindungen durch verdampfen u. s. w. waren dabei vermieden.

Durch Behandeln der alkalischen Schmelze von (1) mit Salpetersäure, Ausfällung des Silbers durch Salzsäure, Eindampfen der filtrierten Lösung zu Trockne und gelindes Glühen erhielt ich aus ihr einen fast weissen pulverförmigen Körper, der, in Säuren nur wenig löslich, mit Kaliumhydrat geschmolzen eine in verdünnter Salzsäure leicht lösliche Schmelze gab, worin Schwefelwasserstoff eine braune Fällung bewirkte. Sein Gewicht betrug einige pCt des in dem ursprünglich verwendeten Silbersulfid enthaltenen Schwefels.

Durch anhaltendes starkes Glühen in Wasserstoff ist die Masse (1) nicht oder doch nur ganz unvollständig zu reduzieren, wodurch sie sich auch wesentlich von Silbersulfid unterscheidet.

Wurden sämtliche durch Silbernitrat erhaltene Niederschläge (1) nach dem Trocknen an der Luft gewogen, so betrug ihr Gewicht nur etwa 20 pCt des ursprünglich verwendeten Silbersulfids.

Die graue, nach der Elektrolyse an der Kathode befindliche Masse (2) wurde mit Salpetersäure erhitzt und die Lösung mit Kaliumhydrat (m. Alc. ger.) sorgfältig neutralisiert, wodurch ausser etwas Silberoxyd ein brauner durchscheinender flockiger Niederschlag fiel. Vollständig ausgewaschen, an der Luft getrocknet und in Wasserstoff geglüht, stellte er ein schwarzes ungeschmolzenes Pulver dar, das an heisse Salpetersäure etwas Silber abgab, sich aber grösstenteils darin nicht löste. Sein Gewicht betrug ebenfalls einige pCt des Schwefels in dem ursprünglich verwendeten Silbersulfid. Mit Kaliumhydrat giebt die Substanz eine in verdünnter Salzsäure leicht lösliche Schmelze.

II. Bekanntlich verbindet sich Silbersulfid mit Silbernitrat. Von dieser Thatsache ausgehend brachte ich Silbersulfid, das wie oben angegeben dargestellt war in eine Porzellanschale, setzte ihm das drei- bis vierfache seines Gewichtes trocknes Silbernitrat zu, übergoss die Masse mit Salpetersäure (1,4 sp. G.), dampfte zur Trockne ein und glühte bis keine rotbraunen Dämpfe mehr entwichen. In der Schale blieb eine graue, ungeschmolzene, zusammenhängende, nicht glänzende Masse. Diese wurde nochmals mit Salpetersäure erhitzt, solange eine Einwirkung erfolgte, und die Säure dann zur Trockne eingedampft. Der Rückstand in der Schale wurde mit Wasser ausgewaschen und das Ungelöste durch reinstes Zink reduziert. Die so erhaltene Masse wurde nach Enfernung des überschüssigen Zinks vollständig mit Wasser ausgewaschen, das Ungelöste mit Salpetersäure erhitzt, damit zur Trockne eingedampft und wiederum mit Wasser behandelt. Ungelöst blieb ein hellgraues Pulver, das in Wasserstoff geglüht etwa chocoladenbraun wurde und dann, mit Salpetersäure erhitzt, an diese noch Spuren Silber abgab, grossenteils aber ungelöst blieb (3). Mit Kaliumhydrat und Salpeter geschmolzen gab dieser Körper eine in verdünnter Salzsäure leicht lösliche Schmelze, die frei von Schwefelsäure und Silber war. Sein Gewicht betrug gegen 5 pCt des ursprünglich verwendeten Schwefels. In seiner salzsauren Lösung gab Schwefelwasserstoff eine braune Fällung.

Da ich Vorstehendes nur als eine Anzeige veröffentliche, unterlasse hier jede Erörterung meiner Versuche.

DIE REINIGUNG DER ESSIGSÄURE AUF ELEKTROLYTISCHEM WEGE.

Von *F. A. Eremin.*

Nachstehende Analysen von Essigsäure lassen einen Vergleich zwischen gewöhnlicher und durch Elektrizität gereinigter Essigsäure zu. Der Kupfer- und Extraktgehalt in der Essigsäure ist äusserst variabel und die angeführte Zahl das Mittel von vielen Analysen; nur die elektrische Reinigung ergiebt eine Säure von konstanten Eigenschaften.

*) Siehe auch diese Zeitschrift II. 1. 15.

	Ungereinigte Essigsäure	Durch Destillation gereinigte Essigsäure	Durch Elektricität gereinigte Essigsäure
		Inhalt in %	
Kupfer	0·009—0·005	0·01—0·006	Spuren, od. es fehlt vollständig
Extrakte (Theer).	0·08—0·06	0·06—0·03	0·002—0·005
$C_2H_4O_2$ (Hydrat)	30—31	30—31	30—31

ACETYLEN UND CALCIUM-CARBID.

Von *Chas. Proteus Steinmetz.*

Eines der interessantesten Produkte der chemischen Wirkung des elektrischen Flammenbogens ist das Calcium-Carbid, das in der letzten Zeit von besonderer Wichtigkeit geworden ist, als Rohprodukt für die Acetylenproduktion.

Ungleich Thonerde, Magnesia etc., wird Kalk durch Kohle bei der Temperatur des Flammenbogens nicht zum Metall reduziert, sondern eine Kohlenverbindung erzeugt, Calcium-Carbid C_2Ca.

Chemisch dürfte Calcium-Carbid als Metallderivat der ungesättigten Kohlenwasserstoffreihe C_nH_{2n-2} aufzufassen sein, abgeleitet von Acetylen C_2H_2 durch Ersatz von H_2 mittels des zweiwertigen Ca.

Calcium-Carbid ist schwarz von Farbe, kristallinisch bis kristallisiert, schwach metallglänzend, auf dem Bruche in Regenbogenfarben spielend, wird durch trockene Luft nicht angegriffen, bedeckt sich dagegen in feuchter Luft rasch mit einem Beschlag von Kalkhydrat, unter Abgabe von Acetylengas. Es ist vollständig feuerbeständig und wird selbst in der Temperatur des Lichtbogens nur dickflüssig. Von Wasser wird es rasch zersetzt unter Abscheidung von Kalkhydrat und Entwicklung von Acetylengas:



$$C_2Ca + 2\,H_2O = C_2H_2 + CaO_2H_2.$$

1 kg Carbid liefert somit 0,406 kg Acetylen, oder 350 Liter bei 0°C. Die Ausbeute des elektrisch erzeugten Produktes ist nahezu die theoretische, und das Gas fast rein, mit geringen Spuren von Wasserstoff verunreinigt.

Seit im Calcium-Carbid ein Mittel zur Erzeugung von Acetylen im grossen Massstabe zur Verfügung steht, ist Acetylengas für Beleuchtungszwecke vorgeschlagen worden.

Unvermischt mit Luft oder minderwertigem Gas — wie Wassergas — lässt sich Acetylen nur in sehr kleinen Flammen, unter niederem Druck, brennen, im gewöhnlichen Gasbrenner liefert es eine rötliche, stark rauchende Flamme.

Bei genügendem Luftzutritt, z. B. wenn mit Luft gemischt dem Brenner zugeführt, liefert es eine Flamme von ausserordentlicher Lichtintensität, die an Farbe etwa in der Mitte steht zwischen dem elektrischen Bogenlicht und der Gas- oder Petroleumflamme.

Mit einem gewöhnlichen chemischen Blasrohr als Brenner, und unter einem Druck von etwa 1 cm Wassersäule, ist die Flamme von der Grösse einer gewöhnlichen Kerzenflamme, indes von blendender Weisse und hat etwa 12—16 Kerzenstärke; Gas- und Petroleumflammen werfen Schatten. Mit gewöhnlichem Kohlengas verglichen, liefert Acetylen bei gleichem Gasvolumen ungefähr die 10fache Lichtmenge.

Dies bedeutet, dass Acetylengasbeleuchtung die Luft bedeutend weniger durch Zersetzungsprodukte verunreinigen und weniger Wärme liefern würde.

Da die Herstellung und Behandlung des Gases sehr einfach ist, die Verbrennungsprodukte frei von Schwefelverbindungen und von Kohlenoxyd sind, und das Gas ungiftig ist, — sich ausserdem durch seinen starken Geruch beim Entweichen sofort verrät — so ist es möglich, dass im Acetylengas dem Kohlengas und dem elektrischen Licht ein gefährlicher Rivale erwächst.

Die Hauptverwendung des Acetylens würde in folgender Richtung zu erwarten sein:

1. Für Hausbeleuchtung vermittelst individueller Generatoren. Da Calcium-Carbid leicht versendbar ist, und die Umsetzung mittels Wasser in Acetylen sich mit Leichtigkeit und Sicherheit ohne besondere Beaufsichtigung ausführen lässt, mittels Apparate von ähnlicher Konstruktion, wie die Wasserstoff- oder Kohlensäureentwickler der chemischen Laboratorien, so ist die Einführung einer Zentralbeleuchtungsanlage mittels Acetylen für ein einzelnes Haus leicht ausführbar, und selbst Lampen liessen sich konstruieren, die, mit Carbid beschickt, Acetylen brennen.

2. Eine wertvolle Anwendung würde Acetylen in Gaswerken finden, um unterwertiges oder nichtleuchtendes Gas leuchtend zu machen, in ähnlicher Weise, wie Benzol benutzt wird. Es würde sich alsdann billiges Wassergas verwenden lassen, das durch Acetylen leuchtend gemacht wird.

Noch einen Schritt weiter gehend, liesse sich alsdann ein Gaswerk denken, das nichtleuchtendes Wassergas durch die Leitungen sendet, für Kraftverteilung und Beleuchtung. Direkt würde das Wassergas für Gasmotoren benutzt werden, und alsdann seines niederen Preises wegen die Gasmotoren konkurrenzfähig machen, während für Beleuchtung das Gas am Verbrauchsorte durch Acetylen leuchtend gemacht wird.

3. Acetylengas kann in Gaswerken sehr einfacher Konstruktion erzeugt und wie gewöhnliches Leuchtgas verwandt werden, um in speziellen Brennern benutzt zu werden, oder es kann mit Luft gemengt versandt und in gewöhnlichen Gasbrennern benutzt werden.

Ausser für Beleuchtungszwecke, würde Calcium-Carbid eine ausgedehnte Anwendung in der chemischen Industrie zu erwarten haben. $Ca C_2$, und $C_2 H_2$ sind von besonderem Interesse als Kohlenstoffverbindungen, die rein synthetisch erzeugt sind.

Die Neigung des Acetylen zur Polymerisierung liefert eine Aussicht zur Erzeugung von Benzol $C_6 H_6 = 3 (C_2 H_2)$, als Rohprodukt der Anilinfarbstoffe, ferner ist die Erzeugung von Alkohol daraus möglich.

Die ausgedehnte Verwendung von Acetylen hängt bei seinen wertvollen Eigenschaften somit ausschliesslich von den Produktionskosten des Calcium-Carbid und somit schliesslich von den Kosten elektrischer Energie ab.

Bei der Beurteilung der Frage, ob Acetylen kommerziell mit elektrischem Lichte oder Kohlengas konkurrieren kann, ist es begreiflicher Weise nicht statthaft, in der Calcium-Carbid-Erzeugung für die elektrische Energie denselben Wert anzunehmen, wie für elektrische Beleuchtung.

Für elektrische Beleuchtung stellen sich die Kosten des elektrischen Stromes mehrere Male höher, wie für Elektrometallurgie. Die elektrische Beleuchtungszentrale läuft mit einigermassen voller Belastung nur einen kurzen Teil des Tages, fast niemals im Sommer, während der elektrische Ofen Tag und Nacht mit Vollbelastung arbeitet. Die Beleuchtungszentrale verlangt hochwertige Dynamomaschinen und Dampfmaschinen mit sehr guter Regulierung, der elektrische Ofen dagegen Wechselstrommaschinen in grossen Einheiten, separat erregt und von Dampfmaschinen oder Turbinen getrieben, die so gut wie keiner Regulierung bedürfen. Ferner muss die elektrische Beleuchtungszentrale in der Nähe des Verbrauchsortes sein, während der elektrische Hochofen am Kohlenbergwerke oder am Wasserfalle seinen Platz findet.

Alle diese Umstände sprechen zu Gunsten der Verwendung des elektrischen Stromes für Hochofen.

Die theoretisch pro Kilowattstunde erzielbare Menge von Calcium-Carbid lässt sich nur annähernd feststellen, da die thermomechanischen Gleichungen noch nicht mit genügender Genauigkeit bekannt sind.

Die Reaktionen sind:

Im elektrischen Ofen:



$$Ca O + 3 C = C_2 Ca + CO$$

Bei der Umwandlung in Acetylen ist die Reaktion:



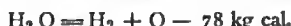
$$C_2 Ca + 2 H_2 O = C_2 H_2 + Ca O_2 H_2.$$

Somit, beide Reaktionen vereinigt:



$$Ca O + 3 C + 2 H_2 O = C_2 H_2 + CO + Ca O_2 H_2.$$

Die thermochemischen Werte sind:



$$H_2 O = H_2 + O - 78 \text{ kg cal.}$$



$$C O = C + O - 28 \text{ kg cal.}$$

Zugeführt ist die elektrische Energie von x kg cal., verloren die bei der Umsetzung von $C_2 Ca$ mittels Wasser freiwerdenden Wärme. Die letztere kann annähernd gleich der Verbindungswärme $Ca O + H_2 O$ gesetzt werden, und ergiebt sich somit, bei Vernachlässigung der Bildungswärme von $C_2 H_2$ durch Einsatz in die chemische Reaktionsgleichung:

$$-78 + x = -28$$

oder $$x = 50 \text{ kg cal.}$$

D. h. die Erzeugung von 64 g Calcium-Carbid verlangt theoretisch die Aufwendung von 50 kg cal. elektrischer Energie, oder 1 kg $C_2 Ca$ verlangt 708 kg cal.

Rechnen wir 1 kg cal. = 1,2 Wattstunden, so ergiebt sich als theoretisches Minimum des elektrischen Energieaufwandes die Erzeugung

von 1 kg $C_2 Ca$, der Wert von 0,94 Kilowattstunden.

1 kg $C_2 Ca$ liefert 350 Liter Acetylen, somit, bei der Beleuchtungsintensität von 2 Normalkerzen pro Literstunde, 700 Normalkerzenstunden.

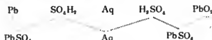
Es ergiebt sich somit als theoretisches Maximum der Lichtausbeute pro Kilowatt elektrischer Energie der Wert von 750 Normalkerzen, oder mehr wie doppelt so viel als bei direkter Verwendung der elektrischen Energie für Glühlichtbeleuchtung.

Indessen sind diese Werte noch ziemlich ungenau, und andererseits finden bedeutende Energieverluste im elektrischen Ofen statt durch Ausstrahlung etc., und ist denn in der That bisher die praktisch erzielte Ausbeute an $C_2 Ca$ sehr bedeutend unterhalb der theoretisch möglichen, sodass selbst im günstigsten Falle bei Acetylengasbeleuchtung kaum mehr Licht pro Kilowatt zu erwarten ist, wie bei direkter Glühlichtbeleuchtung, und die Frage der Rentabilität des Verfahrens somit zurückkommt auf die Frage der Erzielung sehr billiger elektrischer Energie. Lässt sich z. B. die elektrische Energie für Ofenbetrieb für $^1/_{10}$ des Preises erzeugen wie für direkte Beleuchtung — was bei den oben erörterten günstigen Verhältnissen kaum zu hoch ist — so würde Acetylen unter Umständen ein gefährlicher Rivale von elektrischer und Gasbeleuchtung werden.

REFERATE.

Über die thermochemische Energie in den Akkumulatoren. Franz Steintz. (L'Electricien 1895. 226. 259 nach „Elektrot. Zeitschr.")

Die chemische Reaktion in einem Sekundär-Elemente endet schliesslich damit, dass sich die beiden Platten auf Kosten der Schwefelsäure im Elektrolyten mit Bleisulfat bedecken, wie die folgende Formel zeigt:



Dieses Resultat trägt jedoch den begleitenden Erscheinungen keine Rechnung, wie z. B. der Absorption des Wasserstoffes durch die negative Platte, der Entwickelung freier Gase, der Bildung der Verbindung H_2PbO_2.

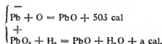
Um die aufgewendete chemische Energie zu berechnen, wird der Ladungsprozess in drei Phasen zerlegt.

In der ersten wird das Wasser unter der Einwirkung der Jonen H_2 und SO_4 zersetzt:



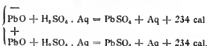
$$H_2O = H_2 + O - 684 \text{ cal.}$$

In der zweiten Phase greift der Sauerstoff die positive Platte an und der Wasserstoff reduziert das Superoxyd der positiven Platte unter Wasserbildung.



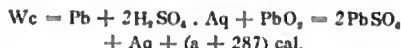
$$\begin{cases} - \\ Pb + O = PbO + 503 \text{ cal} \\ + \\ PbO_2 + H_2 = PbO + H_2O + a \text{ cal.} \end{cases}$$

Dann bildet sich in einer dritten Phase Sulfat, da die metallischen Oxyde in Gegenwart freier Säure nicht existieren können:



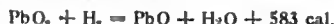
$$\begin{cases} - \\ PbO + H_2SO_4 \,.\, Aq = PbSO_4 + Aq + 234 \text{ cal} \\ + \\ PbO + H_2SO_4 \,.\, Aq = PbSO_4 + Aq + 234 \text{ cal.} \end{cases}$$

Addiert man diese Gleichungen, so erhält man als chemische Energie:



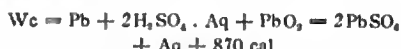
$$Wc = Pb + 2H_2SO_4 \,.\, Aq + PbO_2 = 2PbSO_4 + Aq + (a + 287) \text{ cal.}$$

Zur Bestimmung des Wertes a legt Verf. folgende Formel zu Grunde:



$$PbO_2 + H_2 = PbO + H_2O + 583 \text{ cal,}$$

woraus man erhält:



$$Wc = Pb + 2H_2SO_4 \,.\, Aq + PbO_2 = 2PbSO_4 + Aq + 870 \text{ cal.}$$

Nimmt man als Konstante nach dem Faraday-schen Gesetze 96540 Coulombs und als Einheit der elektrischen Energie 0,00239 Calorieen und nimmt man das Blei als zweiwertiges Metall an, so ergiebt sich aus vorliegender Formel als E. M. K. des Bleielementes:

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{870}{0{,}00239 \times 96540} = 1{,}885 \text{ Volt.}$$

Diese Rechnung beruht auf der Hypothese, dass alle im Elektrolyten enthaltene Säure an der Salzbildung teil nimmt. F.

Über die chemischen Reaktionen in den Akkumulatoren. G. Darrieus. (L'Electricien 1895. 229. 306.)

Verf. erhebt gegen die im vorstehenden Referate mitgeteilte Theorie von Steintz einige Einwendungen und weist darauf hin, dass dieselbe nicht neu, sondern mit derjenigen der doppelten Sulfatbildung von Gladstone und Tribe identisch ist, und vor der strengen Kontrolle durch chemische Analyse nicht Stand halten kann.

Um die Gesamtzahl der entwickelten Calorieen zu erhalten, führt Steintz in seine Rechnung zweimal die Bildungswärme des Bleisulfates ein, denn er nimmt an, dass dieser Körper sich auch auf der positiven Platte durch Berührung der sauren Flüssigkeit mit durch Reduktion des Superoxydes entstandenem Bleioxyde bildet, und bekräftigt dies dadurch, dass die metallischen Oxyde in Gegen-

wart freier Säure nicht bestehen könnten. Wenn bewiesen werden kann, dass diese Annahme doppelter Sulfatbildung falsch ist, so fällt die ganze weitere Ausführung von selbst.

Es ist bekannt, dass, wenn bei Einwirkung einer Säure auf ein auf nassem Wege unlösliches Oxyd ein selbst wieder unlösliches Reaktionsprodukt entsteht, diese Reaktion nie vollständig ist. Es lässt sich deshalb schon voraussehen, dass die niederen unlöslichen Oxyde des Bleies nur teilweise zur Bildung von Bleisulfat Anlass geben werden. Dieses wird durch den Versuch bestätigt. Wenn man sorgfältig abgewogene Portionen von je 5 Gramm Bleiglätte oder Mennige zwei Tage lang in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser von verschiedener Dichte belässt, so sind die gebildeten Mengen von Bleisulfat folgende:

Gewicht des angewandten PbO	Dichte der Flüssigkeit	Gebildetes Bleisulfat
5 gr	10° Baumé	2,548 gr
5 „	15° „	2,576 „
5 „	20° „	2,991 „
5 „	25° „	2,830 „
5 „	30° „	2,779 „
5 „	35° „	3,039 „
5 „	40° „	3,047 „
5 „	45° „	2,665 „

Die Menge des Bleisulfates wurde durch Lösen in Ammoniumacetat und Fällen mit Chlorbarium bestimmt.

Die Sulfatbildung ist also in der That keine vollständige und schwankt sehr wenig mit der Konzentration der Flüssigkeit; es nehmen im Mittel 55 bis 56% des angewendeten Oxydes an derselben Teil. Man kann den Versuch noch überzeugender gestalten, indem man statt eines Oxydes ein Gemisch aus Superoxyd und einem niederen Oxyde der Einwirkung angesäuerten Wassers aussetzt. Diese Verhältnisse entsprechen denjenigen bei der positiven Akkumulatorplatte.

Zwei Proben, die eine aus 30% Superoxyd und 70% Bleiglätte, die andere aus 70% PbO_2 und 30% PbO bestehend, wurden 24 Stunden lang in angesäuertem Wasser von 35° Baumé belassen. Die Bestimmung des Bleisulfates in beiden Gemischen ergab, dass in der ersten Probe 16,15% und in der zweiten 9,74% Bleioxyd zurückgeblieben waren. Hierbei ist noch zu bemerken, dass der Zeitraum, während welcher die Gemische der Einwirkung der Säure ausgesetzt waren, ein viel grösserer war, als der einer normalen Entladung. Ausserdem sind die Bedingungen günstiger, da sich während einer Entladung die positive Platte in einem reduzierenden Mittel befindet.

Verf. bestätigt diese Resultate durch eine weitere Anzahl von Versuchen, bei denen er die Änderung der Dichte der Schwefelsäure während der Sulfatbildung beobachtet. Es ergiebt sich, dass die Sulfatbildung stets nur eine teilweise ist und dass die Oxyde des Bleies bei Gegenwart von Schwefelsäure wohl existieren können. Hierdurch fällt die Theorie der doppelten Sulfatbildung und es ist nicht richtig, in die Berechnung der thermochemischen Energie die Bildungswärme von Bleisulfat an der positiven Platte mit einzubeziehen.

Die nach einer Entladung auf dieser Platte gefundene Sulfatmenge ist stets variabel und beruht auf einer lokalen Einwirkung der Säure auf das aus dem Superoxyd reduzierte Oxyd. F.

Über eine Methode, Wechselströme elektrochemisch zu registrieren. Paul Janet. (El. Rundschau 1895. 3. 115 n. Bulletin de la Soc. internat. des Electriciens.)

Die Methode gestattet die verschiedenen zur Charakterisierung eines Wechselstromes wichtigen Elemente dem Auge sichtbar zu machen und mit genügender Genauigkeit direkt zu messen.

Es soll die zwischen den Punkten M und N (Fig. 3) bestehende periodische Potentialdifferenz bestimmt werden. Es wird Registrierzylinder E mit einem mit einer Lösung von Kalium-

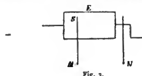


Fig. 3.

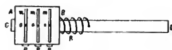


Fig 4.

ferrocyenid und Ammoniumnitrat*) überzogenen Papiere umkleidet und an die Papieroberfläche ein Stift S aus Eisen oder Stahl gelegt. Nachdem der Zylinder mit Punkt N, die Nadel mit Punkt M verbunden sind, lässt man ersteren rasch rotieren. So oft der Überschuss des Potentials bei M über das bei N durch das positive Maximum geht, erscheint auf dem Papier ein blauer Strich. Die maximale Stärke der so entstehenden unterbrochenen Linie entspricht sehr deutlich einer Periode der zu untersuchenden E. M. K.

Zur Erzielung guter Resultate lässt man starkes Papier mehrere Stunden in der Ferrocyanidlösung liegen und bringt es dann glatt auf den Zylinder; überschüssige Lösung wird mittelst Fliesspapieres entfernt, so dass das Papier nur etwas feucht ist.

Nach dem Auflegen der Spitze beginnt man sofort mit dem Registrieren; nach erfolgtem Auswaschen wird das Papier getrocknet. Der Apparat, welcher als Träger für den oder die Stifte bei der Registrierung dient, ist folgendermassen eingerichtet (Fig. 4). Eine Anzahl kleiner Metallröhren m sind um ihre Mitten O auf einem Ebonitblock AB drehbar befestigt. Die Stifte lassen sich in diese Röhren unter kräftiger Reibung einfügen; sie stehen mit den Klemmen P in Verbindung. CD ist ein den drehbaren Ebonitblock tragender Messingstab, R eine Spiralfeder, welche einerseits an den Block AB, andrerseits an dem Stab CD befestigt ist; sie sucht den Stab zu drehen, so dass die Stifte S sich an die Oberfläche des Zylinders anlegen.

Mit dieser Vorrichtung kann man folgende Bestimmungen vornehmen:

*) Gleiche Teile der gesättigten Lösungen; 6 Teile Wasser.

I. Messung der Frequenz.

Zur Messung der zwischen den Punkten M und N (Fig. 5) bestehenden periodischen Potentialdifferenz wird neben dem Stift S noch ein zweiter mit dem positiven Pol eines galvanischen Elementes Q in Verbindung stehender S' angebracht; der negative Pol ist an die Achse des Zylinders mit-

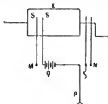


Fig. 5.



Fig. 6.

tels des Sekunden schlagenden und den Strom bei jeder seiner Schwingen schliessenden Pendels P geschaltet. Der Stift S' verzeichnet alsdann in jeder Sekunde einen blauen Punkt auf dem Zyinder; es reicht also hin die Zahl der durch S hervorgebrachten Marken zu zählen, welche zwischen zwei von S' erzeugten Punkten liegen, um die gesuchte Frequenz zu erhalten.

Dieses Verfahren ist in folgender Art auf einen Wechselstrom von 110 Volt angewandt worden. Er kam aus einer Zipernowsky'schen Wechselstrommaschine von 2000 Volt und war auf 110 Volt heruntertransformiert worden. Zwischen den Klemmen von 110 Volt Spannungsdifferenz werden 5 oder 6 Lampen hintereinander geschaltet; die Punkte M und N in den vorstehenden Figuren bedeuten die zwei Klemmen einer dieser Lampen. Unter diesen Verhältnissen bestand zwischen den Klemmen eine Spannungsdifferenz von 20—30 Volt. Die Messung ergab 44 für die gesuchte Frequenz.

Der Apparat dient noch ausserdem als wirkliches und registrierendes Tachymeter, da er mit grosser Genauigkeit und ohne Unterbrechung die Variationen der Geschwindigkeit aufschreibt; es ist vielleicht nicht ohne Interesse auf die Möglichkeit einer solchen Anwendung hinzuweisen.

II. Messung der Phasendifferenzen.

Es ist die Phasendifferenz zwischen zwei periodisch wechselnden EMKen zu messen; mittels des angegebenen Verfahrens bewirkt man die Aufschreibungen dieser zwei EMKe nebeneinander; man erhält alsdann zwei unterbrochene Linien X und Y (Fig. 7), welche gegeneinander in gewissem Mass verschoben sind;

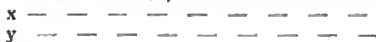


Fig. 7.

Ein Maximum einer dieser beiden Linien teilt den Zwischenraum zwischen zwei aufeinanderfolgenden Maximis der andern Linie in zwei Teile; das Verhältnis der Teilung zur ganzen Periode ist die gesuchte Phasendifferenz. Die Messung der Phasendifferenz zwischen einer EMK und einem Strom lässt sich sofort auf den vorigen Fall zurückführen; man lässt den Strom durch einen induktionslosen Widerstand gehen und nimmt als Mass des Stromes die Potentialdifferenz an den Klemmen dieses Widerstands.

Das Verfahren fand Anwendung z. B. bei folgendem Falle:

In Fig. 6 stellen M, N und P drei in hintereinandergeschaltete, durch induktionslose Widerstände verbundene Punkte dar. N wird dem Zylinder, M und P mit S und S' verbunden. Fig. 8 zeigt, dass die Maxima der einen der beiden Linien genau zwischen den Maximis der anderen liegen.

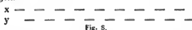


Fig. 8.

Ferner wurde in einen Wechselstromkreis eine Lampe MN (Fig. 9) und eine Drosselspule NP hintereinander geschaltet und die Spannungsdifferenzen von M und P über N untersucht: wäre der Widerstand P induktionslos, so erhielte man nach

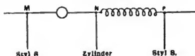


Fig. 9.

1) Phasendifferenz von einer halben Periode; so aber wird die eine Phasendifferenz grösser als eine halbe Periode; auch dies lässt der Versuch deutlich erkennen.

Auch dreiphasige elektromotorische Kräfte wurden registriert.

III. Untersuchung der Form eines periodischen Stromes.

Bezüglich der Untersuchung dieser Funktion verweisen wir auf das Original. Kr.

Gas-Batterien. I. u. II. C. J. Reed. (Electrical World. 1895. 14. 419. u. 16. 482.)

Die beschriebenen Versuche wurden zu dem Zwecke unternommen, um festzustellen, bis zu welchem Betrage und unter welchen Bedingungen Wasserstoff und Verbrennungsgase bei niedrigen Temperaturen mit dem Sauerstoff einer Gasbatterie zur Vereinigung gebracht werden können. Zu diesen Versuchen konnten nur Elektroden und Elektrolyten verwendet werden, welche weder mit den Oxydationsprodukten noch den etwa entstehenden Nebenprodukten Verbindungen eingehen. Ebenso war es notwendig mit einem einzigen Elektrolyten zu operieren, da es sehr schwierig ist, zwei verschiedene Elektrolyten zu finden, die nicht als Primärbatterie wirken und eine beträchtliche E. M. K. geben, wenn sie durch eine poröse Wand getrennt sind und wenn jeder Elektrolyt mit einer unzerstörbaren Elektrode, wie Platin oder Kohle in Berührung ist. So gaben z. B. zwei Kohlenelektroden,

die eine in einem Gemische von Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure, die andere in Dikaliumsulfid und unterschwefligsaurem Natrium in einer porösen Zelle eine elektromotorische Kraft von 1,84 Volt. Es wurden deshalb zu den Versuchen über die Einwirkung von Wasserstoff und Verbrennungsgasen auf Sauerstoff, verdünnte Schwefelsäure und ein paar unzerstörbare Elektroden angewendet.

I. Versuch. Sauerstoff und Wasserstoff mit Elektroden aus Platinblech.

Dimensionen der Elektroden: 62:12,7:0,025 mm. An diese mit reinem Golde angelötet ein Platindraht von 0,4 mm Durchmesser. Jede Elektrode in einem Glasrohre von 14 mm innerer Weite und 140 mm Länge. Der Draht geht durch den Glasboden und ist dort angesiegelt in einer Entfernung von 10 mm vom Ende des Bleches. Beide Röhren werden mit verdünnter Schwefelsäure von spezifischen Gewicht 0,125 gefüllt und in einen Becher, der dieselbe Säure enthält, umgestürzt. (Fig. 10.). Zwei

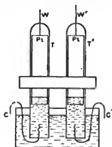
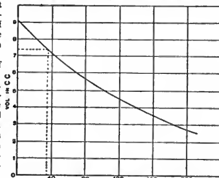


Fig. 10.

Platindrähte C und C' wurden unter die Röhren geführt und so lange elektrolysiert bis die Röhre T zu einer Höhe von ca. 10 mm über dem unteren Ende des Bleches mit Wasserstoff gefüllt war, dann wurde Draht C aus der Röhre gezogen und in der Lösung belassen, bis die Röhre T' zur selben Höhe mit Sauerstoff gefüllt war. Dann wurden beide Drähte entfernt und die Röhren mittelst eines Bunsenbrenners erwärmt, bis die Gase bis nahe zur Öffnung der Röhren sich ausgedehnt hatten. Diese Temperatur wurde ca. 10 Minuten lang beibehalten und zu gleicher Zeit der Becher in einem Sandbade bis zum Siedepunkt erhitzt, um Ozon und Wasserstoffsuperoxyd zu zerstören.

Nachdem sich der Apparat auf die Zimmertemperatur abgekühlt hatte, wurde die Flüssigkeitshöhe aussen an jedem Rohre angemerkt und dann die Drähte W und W' mit einem Weston-Voltmeter (Widerstand 356 Ohm, Skalenteilung in 0,02 Volt) verbunden. Beim Schliesen des Stromes wurde ein so schwacher Strom wahrgenommen, dass er nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Die Zelle wurde dann kurz geschlossen mehrere Wochen stehen lassen. Das Volumen des Wasserstoffes betrug 9 ccm. Die Kurve in Fig. 11 zeigt wie sich dieses Volumen im Laufe der Zeit (die punktierte Linie nach 35 Tagen) vermindern sollte, wenn eine Einwirkung des Sauerstoffes stattfände. Es fand aber eine geringe Vermehrung des Volumens des Wasserstoffes und eine Verminderung desjenigen des Sauerstoffes statt, was



Zeit in Tagen. Fig. 11.

durch Diffusion der Gase und der äusseren Luft sich erklärt, so dass der Schluss berechtigt erscheint, dass der eben erwähnte geringe Strom, wenn überhaupt ein solcher vorliegt, eine andere Ursache, als die Einwirkung von Wasserstoff auf Sauerstoff hat.

II. Versuch.

Um dieses genau festzustellen, wurde bei diesem Versuche dieselbe Anordnung, wie bei Versuch I, aber als Akkumulator benutzt; es betrug die Sauerstoffmenge, die Hälfte derjenigen bei Versuch I. Beim Schliessen des Stromes durch ein Weston-Voltmeter ergaben sich folgende Verhältnisse:

Zeit.	Volts.
0	.75
10 Sek.	.04
20 „	.035
1 Min.	.025
2 „	.02
3 „	.015
4 „	.011
6 „	.007
10 „	.006
15 „	.005
20 „	.004
25 „	.003
30 „	.002
35 „	.001
40 „	.001
45 „	.001
50 „	.001
60 „	.001
70 „	.001
100 „	.001
6 Std.	.0005 (?)

Nach 6 Stunden zeigte sich wieder derselbe schwache Strom, wie bei Versuch I, ein Zeichen, dass die Zelle in demselben Zustande sich befand. Der Versuch zeigt, dass der Vorgang in diesem Falle dem bei einer galvanischen Zelle entspricht. Die Energie ist unzweifelhaft der Vereinigung von Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd mit Wasserstoff oder einer umkehrbaren Reaktion des Platins, aber nicht der der Vereinigung gewöhnlichen Sauerstoffs mit Wasserstoff zuzuschreiben.

III. Versuch. Wasserstoff von Zink, at-

mosphärische Luft und Elektroden von Platinblech.

Apparat und Bedingungen wie bei Versuch II, nur wurden keine elektrolytisch erhaltenen Gase benutzt. Auch hier konnte keine Verbrennung des Wasserstoffes durch Sauerstoff festgestellt werden.

IV. Versuch. Elektrolytischer Sauerstoff und Wasserstoff mit Elektroden aus Platinblech und Platinschwarz.

Der Apparat derselbe, wie in Fig. 1, ausser dass das Platinblech mit Platinschwarz bedeckt war. (ca. 19 Milligramm Platinschwarz, erhalten durch Elektroplattieren des Bleches mit Zink und Eintauchen in salzsaure Platinchloridlösung, auf jedem Bleche und den Drähten). Die Zelle wurde behandelt, wie bei Versuch I, kurz geschlossen und stehen lassen. Nach 5 Stunden hatte sich der Wasserstoff darart vermindert, dass die Lösung bis ans obere Ende des Bleches gestiegen war, ebenso hatte sich der Sauerstoff um die Hälfte seines Volumens vermindert. Bei mehrmaligem Wiederfüllen und Stehenlassen nach Kurzschluss wiederholte sich stets das Verschwinden des Wasserstoffes, bis auf eine kleine Gasblase, welche selbst bei langem Stehen nicht verschwand (wahrscheinlich Stickstoff). Folgende Beobachtungen ergaben sich nach dem Schliessen des Stromes durch das Voltmeter von 356 Ohm Widerstand.

Zeit.	Volts.
0 Sek.	.85
10 "	.60
1 Min.	.51
2 "	.50
3 "	.50
4 "	.50
5 "	.50
6 "	.50
15 "	.498
45 "	.498
55 "	.495
105 "	.492
145 "	.486

Die Lösung wurde mit 5 pCt Wasser verdünnt, worauf die E. M. K. rasch auf 0,46 Volt und in 15 Minuten auf 0,455 Volt fiel. Es wurde dann (180 Minuten nach dem Beginn des Versuchs), der Strom geöffnet u. eine halbe Stunde offen gelassen. Nach dem erneuten Schliessen ergaben sich folgende Resultate:

Zeit.	Volts.
0 Sek.	.85
10 "	.50
5 Min.	.465
50 "	.445
1 Stunde 35 Min.	.44
2 " 45 "	.438
4 " 25 "	.43
5 " 15 "	.424
7 " 00 "	.42
9 " 20 "	.425 (?)
11 " 00 "	.36
11 " 25 "	.34
13 " 20 "	.21
14 "	.166
15 "	.145
19 "	.06

Die dem Wasserstoffe ausgesetzte Blechoberfläche betrug nach 11 Stunden ca. 40 qmm, nach 13 Stunden 20 Minuten ca. 10—12 qmm, nach 19 Stunden etwa 4 qmm.

Die Resultate zeigen, dass der galvanische Vorgang von der dem Gase ausgesetzten Oberfläche von Platinschwarz abhängt; ferner dass 20 Milligramme Platinschwarz einen Strom von $\frac{0,50}{360} = 0,0014$ Ampère und $0,0014 \times 0,50 = 0,0070$ Watt ergeben und dass die Wirksamkeit einer solchen Zelle 33 pCt überschreiten kann. Eine Zelle, welche ein Pfund Platinschwarz enthält, würde eine Entladung von 18,6 Watt leisten. A.

Das Maximum der Leistungsfähigkeit galvanischer Batterieen. H. Morton. (Electrical Review 1895. 916. 734.)

Die in letzter Zeit oft aufgestellte Behauptung, dass elektrische Batterieen die Kraftquelle industrieller Unternehmungen werden könnten, veranlasste den Verfasser zu einer Diskussion dieser Frage.

Um den Gegenstand genau zu untersuchen, bezieht sich derselbe nur auf solche Batterieen, von welchen lange Erfahrung ergeben hat, dass sie lange wirksame Ströme erzeugen können; ausgeschlossen sind diejenigen des Leclanché-Typus, welche nur schwache Ströme liefern.

Alle diese Batterieen haben folgendes gemein: 1. Die Energie leitet sich aus der Verbindung von Zink mit verdünnter Schwefelsäure her. 2. Der hierzu nötige Sauerstoff wird durch die Zersetzung von Wasser oder einer anderen Verbindung in wässriger Lösung erhalten. Die hier gemeinten Batterieen sind die von Smee, Daniell, Grove und die verschiedenen Formen, bei welcher Chromsäure der Sauerstoffträger ist.

Der Betrag der durch die Reaktion zwischen dem metallischen Zink und der verdünnten Säure erhaltenen Energie berechnet sich folgendermassen: Oxydation des Zinks = 2,340 B. T. U. (British thermal units*). Lösung des Oxyds in verdünnter Schwefelsäure = 666 B. T. U., oder zusammen 3,006 B. T. U. Dieses Resultat kann durch keinerlei Anordnung oder Abänderung erhöht werden, andererseits aber muss hiervon stets ein Betrag abgezogen werden, abgesehen vom inneren Widerstand, Lokalreaktionen u. s. w.

Die Entfernung des Wasserstoffes erfordert stets eine Ausgabe von Energie, so z. B. im Smeeelement, wo der Wasserstoff in einfachster Weise in Gasblasen entfernt wird, 2,106 B. T. U. für jedes Pfund (englisch) gelösten Zinks. Zieht man dies von obigem Betrage ab, so bleiben höchstens 900 B. T. U.

Entfernung des Wasserstoffes durch Sauerstoff benötigt Energie zur Zersetzung der Sauerstoffträger. Diese beträgt:

	B. T. U.
bei Kupfersulfat (Daniell-Batterie)	1,587
" Salpetersäure (Grove- u. Bunsen-Batterie)	0,283 · 6
" Chromsäure (Poggendorff-Batterie)	0,178 · 5

Werden diese Beträge von dem höchsten Energie-

*) 1 B. T. U. = diejenige Wärmemenge, welche nötig ist, um die Temperatur von 1 Pfund (engl.) Wasser um 1° Fahrenheit zu erhöhen.

werte bei der Verbindung Zink — verdünnte Schwefelsäure abgezogen, so bleiben:

	B. T. U.
Smee-Batterie	900
Daniell- „	1,419
Grove- od. Bunsen-Batterie	2,722 · 4
Poggendorff-Batterie	2,827 · 5

Wenn in jeder dieser Batterieen ein Pfund (engl.) Zink in der Minute gelöst würde, so würde dieses pro Minute folgende Energie in H. P.*) ausgedrückt geben.

Smee-Batterie	21,05	H. P. pro Minute
Daniell- „	33,19	„ „ „
Grove- „	63,66	„ „ „
Poggendorff-Batterie	68,57	„ „ „

Batterieen von derartiger Leistungsfähigkeit würden eine bedeutende Grösse besitzen müssen und Verfasser kommt zu dem Schlusse, dass die Leistungsfähigkeit von Batterieen, denen obiger Typus zu Grunde liegt, stets eine begrenzte sein wird, deren Grenze sich aus obigen Betrachtungen ergiebt.

B.

Über regenerierbare Bleielemente. F. Grünwald. (Elektrot. Anz. 1895. 32. 570.)

Die Erfolge dieser Bleielemente nennt Verf. „scheinbare", da, obschon das Gewicht gering und die Kapazität hoch ist, über die Haltbarkeit bei langjährigem Betriebe noch nichts verlautet ist und diese Erfolge auch bei den gegenwärtig bestehenden Modifikationen negative sein dürften, eine Ansicht, die Verf. folgendermassen begründet:

Bei dem regenerierbaren Bleimassenelement, auch Massenakkumulator genannt, ist der bei den sonst üblichen Bleiträgern durch das massive Bleigerüst teilweise eingenommene Raum durch aktive Masse ersetzt worden, und hierdurch sind die oben erwähnten Vorzüge gewonnen, welche ganz dazu angethan erscheinen, ein Idealsystem zu bilden.

Die Elektroden werden im Allgemeinen in folgender Weise hergestellt:

Für die Anode wird Mennige mit einem Bindemittel, welches gewöhnlich aus verdünnter Schwefelsäure (auch Glycerinschwefelsäure) besteht, zu einer Paste angerührt und dieselbe in die Öffnungen der Träger eingetragen, wo sie erhärtet und formiert wird.

Es können der Anodenmasse noch weitere Stoffe, wie z. B. aethylsulfosaures Blei und metallisches Bleipulver, zugesetzt werden. Durch die Formation wird das aethylsulfosaure Blei zersetzt, und die Masse wird poröser. Das Bleipulver erhöht die Leitfähigkeit der Masse und verkürzt die Formationsdauer derselben.

Der Träger muss aus chemisch reinem und daher weichem Blei bestehen und durch Öffnungen, Rinnen etc. eine grosse Oberfläche erhalten.

Der Bleikern muss, um eine Umwandlung in Superoxyd bei der Formation nicht zu bald zum Opfer zu fallen, stark sein, oder doch einzelne starke Rippen enthalten.

Die beste Form eines Kathodenträgers dürfte, da dieser nur als Zuleiter und Stütze für den Bleischwamm dient, ein aus feinem Bleidraht bestehendes engmaschiges Gewebe sein, welches in einem aus mehreren stärkeren Längs- und Querrippen bestehenden Bleirahmen befestigt ist.

Als Kathodenmasse wird das Bleioxyd (Bleiglätte), angewandt. Als Bindemittel dient ebenfalls verdünnte Schwefelsäure.

Verf. erörtert nun das Verhalten der Bleimassenelemente bei der Ladung und Entladung.

*) 1 H. P. = 1 Horse-power = 75,9 Sekundenkilogrammmeter.

Es wird der mittlere Teil der Masse, da er ohne den Schutz des elektrischen Stromes und der Einwirkung der Schwefelsäure ausgesetzt ist, in Bleisulfat verwandelt, wodurch eine Auflockerung und schliesslich ein Abfallen stattfindet; der hierdurch eintretende Kurzschluss hebt dann die Stromeinwirkung auf die Masse vollkommen auf.

Bis es so weit ist, können allerdings ein bis zwei Jahre vergehen, wie dies in einer grösseren Fabrik der Fall war. Im Ausland sollen allerdings solche Elemente 5—6 Jahre im Betrieb gewesen sein. Es scheint sonach das „Inland" schädlich einzuwirken.

Zur Verbesserung der Bleimassenelemente macht Verf. darauf aufmerksam, dass ein aus stärkeren Bleirippen bestehendes Gitter für die Anode, aus schwachen Bleirippen für die Kathode freilich das Gewicht, aber auch die Haltbarkeit derselben erhöhen und den zweifelhaften Ruf der sogenannten „Massenakkumulatoren" rehabilitieren wird. S.

Elektrischer Heizapparat. G. D. Burton. (Electrical World. 1895, 16. 489.)

Eine Reihe von Patenten, betreffend verschiedene Verfahren, welche sich auf die Erhitzung von Metallen in einem elektrolytischen Bade beziehen, sind dem Erfinder Burton in Amerika patentiert worden. Patent No. 537007 betrifft einen Apparat, bei welchem das zu erhitzende Metall auf ein Bett von nicht leitendem Material gebracht wird. Das letztere ragt über die Oberfläche der elektrolytischen Flüssigkeit hervor, welche

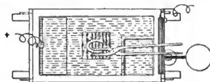


Fig. 12.

jedoch durch Senken resp. Heben des an einem Hebel sitzenden und in das Bad hinabreichenden Kolbens so weit zum Steigen gebracht werden kann, dass das Bad und das Metall in leitende Verbindung treten.

Das bei diesem Verfahren benutzte Gefäss ist aus Porzellan oder feuerfestem Thon angefertigt und, um es vor etwaiger Beschädigung resp. Bruch zu schützen, von einem Holzgehäuse umgeben. Der Elektrolyt be-

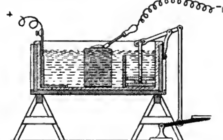


Fig. 13.

steht aus Kochsalzlösung mit einem spez. Gewicht von 1,305 bei 84° Fahrenheit = 29° Celsius, oder aus einer Lösung von gleichen Teilen Kochsalz und Cremor tartari zu gleichen Teilen mit einem spez. Gewicht von

1,255 bei 77° Fahrenheit = 25° Celsius oder aus einer Lösung von kohlensaurem Natron und Borax in Wasser.

Die Anodenplatte hat mit der Flüssigkeit eine viel grössere Berührungsfläche als die das Metall tragende Kathode. Dieselbe wird aus Blei, Kupfer, Kohle oder einem anderen entsprechend leitendem Material hergestellt und besitzt eine rechtwinklig gebogene Form, indem die eine Fläche auf dem Boden des Gefässes aufliegt, während die andere parallel zur Seitenwand desselben verläuft.

Das Arbeitsbett für das zu erhitzende Metall ragt in normaler Lage über die Oberfläche des Bades hervor. Es besteht aus nicht leitendem Material, z. B. feuerfestem Thon, Stein oder Schiefer, wobei letzterer den Vorzug verdient, und ist auf der oberen Fläche, auf welche das Arbeitsstück zu liegen kommt, gezähnt resp. gerieft. Diese Rinnen ermöglichen es, dass die Flüssigkeit zwischen die Unterlage und das Arbeitsstück gelangen kann, wodurch die Lichtbogen auf der Unterseite des Metalles sich bilden. Der Strom hat eine Spannung von 120 bis 150 Volt und eine Stärke von 6 Ampères aufwärts je nach der Grösse und Beschaffenheit des zu erhitzenden Metalles. A.

Akkumulatoren Tommasi. (Elektrot. Rdsch. 1895. 10. 95.)

Dieser, von Dr. D. Tommasi erfundene Akkumulator unterscheidet sich von allen anderen Bleioxyd-Akkumulatoren durch eine ganz eigentümliche Konstruktion.

Jede Elektrode besteht aus einem mit zahlreichen feinen Löchern versehenen und mit Bleioxyd gefüllten Kästchen von Celluloid; mitten darin befindet sich eine Bleiseele, die aber nur als Leiter für den Strom und nicht, wie bei allen sonstigen Akkumulatorensystemen, als Halt für die aktive Masse dient.

Auf diese Art kann keine Zerstörung der Elektroden und kein Abfallen der aktiven Masse vorkommen.

Die gleichnamigen Elektroden sind an einen Verbindungsstab angelötet und von den benachbarten Elektroden durch vertikalstehende Celluloidstäbchen getrennt.

Das Gefäss besteht aus Holz, welches inwendig mit Celluloid bekleidet und oben mit einem wasserdichten, durchsichtigen Deckel verschlossen ist.

Der Akkumulator nimmt wenig Raum ein und hat ein geringes Gewicht; seine Kapazität beträgt ungefähr 25 Ampèrestunden auf das Kilogramm der Elektroden.

Er widersteht trefflich Stössen und Erschütterungen und verträgt ohne Schaden sehr hohe Entladungen.

Mit diesen Akkumulatoren werden gegenwärtig in Paris elektrische Wagen getrieben.

Die Batterie, welche den Wagen treibt, besteht aus 21 Akkumulatoren, jeder im Gewicht von 15 kg 300 gr; er ist in 7 Kasten eingeschlossen, von denen jeder 3 Elemente enthält.

Die auf Spannung geschalteten Elemente können im Mittel 100 Ampère bei 40 Volt ausgeben. Beim Angehen und bei starken Steigungen wächst die Stromstärke auf 200 Ampère. Unter diesen Bedingungen arbeitet die Batterie $1\frac{1}{2}$ Stunde, was einer Kapazität entspricht von:

7,5 Ampèrestunden auf das Kilogramm bei schwacher Ladung
11 „ „ „ „ bei mittlerer Ladung
15 „ „ „ „ bei maximaler Ladung.

Bei geringem Stromverbrauch erhält man noch bessere Resultate:

22 Ampèrestunden bei 1 Ampère auf das Kilogramm.
18 „ „ 3 „ „ „ „
15 „ „ 6 „ „ „ „

Das Gesammtgewicht des Wagens mit zwei Insassen ist ungefähr 1200 kg und seine Geschwindigkeit 20 Kilometer in der Stunde.

Über die Verbrennungsprodukte des elektrischen Lichtbogens. N. Gréhant. (Compt. rend. 1895. 15. 815.)

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass der Lichtbogen mit einem Holzkasten umgeben wurde; ein in diesem befindlicher Hund atmete die Verbrennungsprodukte ein; die Anordnung war derartig, dass die Ausatmung in die Luft ausserhalb des Kastens erfolgte. Die Prüfung des Hundeblutes ergab das Vorhandensein von Kohlenmonoxyd; ebenso wurde Kohlendioxyd mittelst Barytwasser nachgewiesen. Die Menge des entwickelten Kohlenoxydes ist eine derartige, das in kleinen Räumen schwere Gesundheitsstörungen, wie solche auch schon beobachtet wurden, hervorgebracht werden können. β.

Galvanisches Element von hoher elektromotorischer Kraft. Desmond Fitz-Gerald. (Electrical Review 1895. 910. 559.)

Die positive Elektrode bestand aus einer Platte aus Aluminium und tauchte in eine Lösung von Ätzkali. Als negative Elektrode diente eine Kohlenplatte in einer mit konzentrierter Salpetersäure gefüllten Thonzelle. Die anfängliche E. M. K. dieser Zelle betrug 2,8 Volts. Die Zelle bietet theoretisches Interesse, dürfte sich aber infolge ihres Preises für den gewöhnlichen Gebrauch nicht eignen. B.

Direkte Gewinnung von Chlor aus Chlornatrium mittelst Elektrolyse. (Elektrot. Anz. 1895. 39. 703).

Die General Elektrolytic Co. in Farworth (England), benutzt zu diesem Verfahren Gefässe aus Schieferplatten, welche eine Länge von ca. 0,6 m, eine Höhe von 460 mm und eine Breite von 120 mm haben. An der den Deckel bildenden Seite werden zwei grosse Stücke Retortenkohle aufgehängt. Zwei Seiten des Gefässes sind offen; auf diese Öffnungen bringt man eine dünne Platte Fiber, an welcher eine gusseiserne Platte mit einer zentral liegenden Aushöhlung anliegt. Über der letzteren, welche die sich bildende Natronlauge aufnimmt, wird ein starkes Drahtgitter befestigt, welches die Fiberplatte gegen den Druck des Wassers zu schützen hat. Um die Eisenplatte herum ist ein Flansch befestigt, welcher die Fiberschicht gegen den Rand des Schiefergefässes so fest andrückt, dass, wenn die hierfür bestimmten Bolzen eingefügt sind, das ganze einen wasserdichten Behälter bildet. Dieser selbst wird mit einer starken Chlornatriumlösung gefüllt. Dampf und etwas von dem aus dem vorhandenen Gasmotor ausströmenden Gase wird in die oben beschriebene Höhlung einer jeden Eisenplatte geleitet.

Fliesst ein Strom durch das Gefäss, so wird das Chlornatrium zersetzt, und die sich bildende Natronlauge tritt durch die Fiberschicht in die Höhlung der Eisenplatte. Das aus der Chlornatriumlösung frei gewordene Chlor sammelt sich an der Innenseite des Gefässes, von welchem es nach den dazu bestimmten Behältern geleitet wird. Eine Probe der abgeschiedenen Natronlauge ergab nach dem Bericht nach dem Trocknen 56 pCt Natron. Ein leichter Chlorgeruch war das einzige, was in dem betreffenden Raume wahrgenommen wurde. Wird die Lösung während des Prozesses zu schwach, so fliesst sie in einen besonderen Behälter, in welchem sie einen stärkeren Salzgehalt erhält, um dann wieder automatisch nach dem für die Elektrolyse bestimmten Gefäss zurückgepumpt zu werden.

Ein neues Trockenelement. Renault. (L'Electricien. 1895. 225. 256.)

Dasselbe besteht aus einem Behälter aus Retortenkohle. Auf dem Boden desselben befindet sich Chromsäure, gemischt mit gelatinöser Kieselerde, welche die bemerkenswerte Eigenschaft hat, das 60 fache ihres Volumens an Wasser aufzusaugen. Dieses Gemisch stellt die aktive Masse der Zelle dar.

Dieser Teil ist von den übrigen Bestandteilen des

Apparates durch eine Scheibe aus poröser Masse getrennt, welche ein Zinkspirale trägt, deren Spiralen mit der gelatinösen Kieselerde allein angefüllt sind.

Die Wirkung kommt dadurch zu Stande, dass die Chromsäure durch die poröse Scheibe durchdringt, auf das Zink einwirkt und so den Strom hervorbringt.

Die Vorteile dieser Zelle bestehen in der beträchtlichen Oberflächenentwicklung der Kohle, welche das Gefäss bildet und des Zinkes. Der Apparat ergiebt bei kleinem Volumen eine starke Kraft. (Alle näheren Angaben bezügl. Spannung u. s. w. fehlen. Anm. d. Ref.).

F.

Die Pflege von Akkumulatorenbatterieen. R. Maezae. (Electrical World 1895. 15. 451.).

Verfasser wendet sich gegen die Ansichten von Prof. Stine*) und Prof. Elihu Thomson**), wonach Akkumulatorbatterieen ausgesucht reines Material und ständige Beobachtung und Aufmerksamkeit bedürften. Er ist der Ansicht, dass eine Bleiakkumulatorenbatterie, welche richtig konstruiert und der zu leistenden Arbeit angemessen ist, weder ständige, noch überhaupt irgend welche Aufmerksamkeit erfordert, ausser dass sie nach der Entladung wieder zu laden ist. Ladung und Entladung müssen natürlich in geeigneter Weise geschehen. Es ist nicht wünschenswert, die Platten und Zellen derartig zusammenzufügen, dass sie zum Zwecke der Reparatur leicht auseinandergenommen werden können, noch ist es zum Zwecke der Erzielung guter Resultate nötig, chemisch reines Material zu verwenden. Es ist nicht einzusehen, welcher Einwand gegen das Vorhandensein von Bleisulfat zu erheben ist, und was das Ergebnis sein würde, wenn während der Thätigkeit der Zelle Bleisulfat nicht gebildet und zurückgebildet würde. In der Praxis genügt es, um eine Batterie wieder in guten Zustand zu versetzen, die Elektroden kurze Zeit in kaltes Wasser zu stellen und dann mit neuer Lösung aufzufüllen.

Verf. ist der Ansicht, dass man alle Akkumulatorentypen verwerfen sollte, bei denen die positiven Platten bei gleicher Behandlung nicht gleich lange Zeit aushalten. Die Lebensdauer der positiven Platten in einer richtig konstruierten Batterie hängt ganz von der richtigen Ladung und Entladung ab und nicht von der Überwachung und dem Suchen nach Kurzschlüssen.

*) Electr. World. 2. März 1895.
**) Electr. World. 3. März 1894.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Verfahren und Vorrichtung zum Schmelzen und Überhitzen von Metallen oder anderen Stoffen. Carl Gustaf Patrik de Laval in Stockholm. D. R. P. 80462.

Die für das Schmelzen bezw. Überhitzen der Metalle erforderliche Wärme wird dadurch erzeugt, dass der elektrische Strom durch einen schmelzflüssigen Elektrolyten von grossem Leitungswiderstande (beim Schmelzen von Eisen z. B. magnetisches Eisenerz) geleitet wird. Das zu schmelzende Metall wird in denselben eingetragen und durch die starke Erhitzung desselben zum Schmelzen gebracht. Die Vorrichtung besteht aus dem

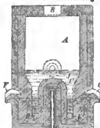
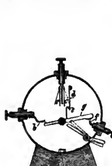


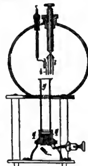
Fig. 14.

mit feuerfestem Material ausgekleideten Ofen *A*, der eine wassergekühlte Brücke *C* besitzt. Zu beiden Seiten derselben sind die Metallelektroden *D* und *E* angeordnet. *I* ist der schmelzflüssige Elektrolyt, *B* eine Öffnung zum Einbringen des Metalles, welches nach seinem Schmelzen in dem Elektrolyten *I* durch die Überfälle *F* und *G* selbstthätig abfliesst.

Einrichtung zur Anzeige elektrischer Ladungen. W. Spindler in Spindlersfeld bei Köpenick. D. R. P. 80914.

Die Einrichtung soll eine die Gefahrgrenze überschreitende Spannung der Elektrizität in leicht entzündlichen Bädern, wie Benzin u. dergl. anzeigen. Dieselbe besteht darin, dass mit dem Bade ein Elektroskop in Verbindung gebracht ist, dessen Pendel den Stromschluss einer Ortsbatterie mittelst Kraftübertragung bewirken. Dies kann z. B. durch Auslösung einer Arretierung bewerkstelligt werden. So drückt in Fig. 15 das eine Pendel *c* die Feder *d* bei Gefahr nach rechts, so dass deren Kralle *e* einen Hebel *g* freigiebt. Hierdurch wird bei *b* und *f* Stromschluss hergestellt oder (Fig. 16)


Fig. 15.


Fig. 16.

das eine Pendel *l* wirft bei Erregung den isoliert aufgehängten Platinstift *i* von seinem Aufhängepunkt herab, so dass er am Boden der Röhre *g* anlagend, die Pole *qq* leitend verbindet.

Klemmisolator. Firma Hartmann & Braun in Bockenheim-Frankfurt a./M. D. R. P. 80718.

Die von einem federnden hakenförmigen Träger zusammengehaltenen Isolierstücke *I* sind so geformt,


Fig. 17.

dass Leitungsdrähte verschiedener Stärke eingeführt werden können und dass zum Festhalten derselben der volle Federdruck ausgenutzt wird.

Verfahren der Reinigung von Ölen und Fetten mit Hilfe des elektrischen Stromes. Frank Boulton Aspinall in Lee, Richard William Hoar in Limehouse und George Henry Wise in Hull, England. D. R. P. 80935.

Die Reinigung wird in der Weise ausgeführt, dass man die Öle oder Fette leitend macht und dann einen elektrischen Strom hindurchschickt, und zwar tritt hier nur der Wasserstoff als reinigendes Mittel in Thätigkeit. Man erhält hierdurch ein reines, von allem Chlor freies Öl.

Das Öl wird am besten dadurch leitend gemacht, dass man es mit Kochsalzlösung oder mit verdünnter Schwefelsäure emulgiert. Das Gemisch wird durch ein Diaphragma von der den positiven Pol aufnehmenden Salz- oder Säurelösung getrennt und hierdurch das Chlor bezw. das Anhydrid ausser jeder Berührung mit dem Öl gehalten.



Verfahren und Apparat zur Darstellung der Doppelsulfide des Aluminiums bezw. Magnesiums mit den Alkalien oder Erdalkalien bezw. zur Elektrolyse der Doppelsulfide. M. M. Jaennigen in Mödling bei Wien. D. R. P. 80944.

Die Doppelsulfide des Aluminiums und Magnesiums mit den Alkalien oder alkalischen Erden lassen sich schon bei Rotglut durch Erhitzen einer Schmelze von Thonerde bezw. Bittererdehydrat mit Alkalikarbonat in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoff herstellen.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 + 3\,CS_2 = Na_2Al_2S_6 + 6\,CO_2$$

Der Apparat nimmt in seinem oberen Teil *A* die feingeriebene Alkalikarbonatschmelze auf, die durch Lüften des Abschlusstrichters *B*, der einen Teil des

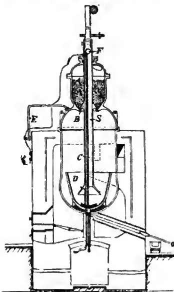


Fig. 18.

Gasabsugsrohres *C* bildet, in den im Reaktionsraum angeordneten Tiegel *D* fällt. Durch Rohr *E* wird Schwefelkohlenstoff eingeleitet, während durch Rohr *C* oben bei *F* Kohlensäure abzieht.

Der Apparat ist derart eingerichtet, dass das im Tiegel gebildete Doppelsulfid elektrolytisch zersetzt werden kann.

Verfahren, Sauerstoff zu ozonisieren. August Schneller in Aarlanderveen-Alfen bei Leiden und W. J. Wisse in Harlem, Holland. D. R. P. 80946.

Das Verfahren hat den Zweck, bei der üblichen elektrischen Ozonbildung die Möglichkeit der Bildung eines Flammbogens vollständig auszuschliessen. Man erreicht dies dadurch, dass man zwischen Stromquelle z. B. den Transformator für hochgespannte Ströme, und den Entladerflächen einen Widerstand einschaltet und dann zwischen den leitenden Entladerflächen die dunkeln Entladungen herbeiführt.

Verfahren zur Darstellung von Amidophenolen der Chinolinreihe. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. D. R. P. 80978. (IV. Zusatz zum Patente 75260*) und III. Zusatz Nr. 79865**).

Wenn man an Stelle der im Hauptpatent angegebenen Nitrokohlenwasserstoffe der Benzolreihe Nitroderivate der Chinolinbasen, in konzentrierter oder wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst, der elektrolytischen Reduktion unterwirft, so entstehen in glatter Reaktion Amidooxyderivate dieser Basen, welche sich in Form ihrer Sulfate entweder direkt aus der konzentrierten Schwefelsäure oder erst auf Zusatz von Wasser abscheiden. ana-Nitrochinolin liefert auf diese Weise das bereits auf einem anderen Wege dargestellte ana-Amidooxychinolin vom Schmelzpunkte 143°***). Aus o-Nitrochinolin entsteht das bisher unbekannte o-Amido-anaoxychinolin vom Schmelzpunkte 153—154°, aus ana-Nitro-o-toluchinolin und ana-Nitro-p-toluchinolin Amidooxykörper vom Schmelzpunkt 230° bezw. 123°.

Die Amidophenole der Chinolinreihe sollen zur Darstellung von Farbstoffen und pharmazeutischen Produkten Verwendung finden.

Aufbau von elektrischen Sammlern. Edward Preston Usher in Grafton County Worcester Mass., V. St. A. D. R. P. 81033.

Aufbau für elektrische Sammler, dadurch gekennzeichnet, dass die leitenden Platten mit ihren Kanten in bezw. zwischen Isolierstäben gehalten werden, deren Seitenflächen gewellt, geriffelt oder auf ähnliche Weise mit Durchgangsöffnungen versehen sind, um das Umströmen des Elektrolyten zu ermöglichen.

Füllungsmasse für galvanische Elemente und elektrische Sammler. Dr. Gustav Platner in Witzenhausen a. d. Werra. D. R. P. 81494.

Füllungsmasse für galvanische Elemente und elektrische Sammler, bestehend ganz oder teilweise aus einer oder mehreren Cyanverbindungen des Eisens, Mangans, oder Kobalts mit Alkalien oder alkalischen Erden, welche Verbindungen sich dadurch, besonders auch vor den entsprechenden Sulfocyanverbindungen, auszeichnen, dass sie durch Verbindungen mit Metallen, wie Zink, Blei, Zinn, Quecksilber, eine elektromotorische Kraft erzeugen, während durch ihre Desoxydation das Gleichbleiben des Stromes gesichert ist.

*) Siehe diese Zeitschrift. I. s. 93.
**) Siehe diese Zeitschrift. II. s. 67.
***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVII, 1642 und XXIV, 150.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Die Primär-Elemente. Nach der amerikanischen Ausgabe des Henry S. Carhart, L. L. D., Professor der Physik an der Universität von Michigan. Bearbeitet und erweitert von Paul Schoop, Doktor der Naturwissenschaften. Mit 68 Abbildungen. Halle a. S 1895. Verlag von Wilhelm Knapp. Preis 8 M.

Es ist keine leichte Aufgabe, ein Werk wie das vorliegende zu schreiben. Ist es schon schwer, unter der Anzahl von existierenden galvanischen Elementen eine Auswahl der typischen und brauchbaren zu treffen, so erschwert sich die Aufgabe des Verfassers noch dadurch, dass die Litteratur über den Gegenstand eine weit zerstreute ist, welche in nur sehr wenigen Sammelwerken und in diesen unvollständig und spärlich enthalten ist. Trotz aller dieser Schwierigkeiten ist der Verfasser seiner Aufgabe in vollstem Masse gerecht geworden und das Werk, welches die neuesten Konstruktionen, wie das Trockenelement von Hellesen, die Oppermann'sche Batterie, das Borcher'sche Gaselement u. s. w. bereits beschreibt, ist als die umfassendste und nicht nur dem Zeitpunkte des Erscheinens, sondern auch dem Inhalte nach aktuellste Veröffentlichung auf seinem Gebiete zu bezeichnen. Ausser der Beschreibung und kritischen Besprechung der bekanntesten konstanten und inkonstanten Elemente, unter denen wir jedoch das Meidinger-Element vermissen, sowie der Normal-Elemente, sind der Volta'schen Kette, der Erörterung der Begriffe „Potential, positive und negative Arbeit, Elektromotorische Kraft" etc. besondere Kapitel gewidmet; ebenso den praktischen Arbeiten über die Elemente, wie der Untersuchung der Primär-Elemente, den Messmethoden für Normal-Elemente, der Schaltung der Zellen etc. Durch Beigabe von Untersuchungsresultaten, Erläuterung der Vorgänge durch chemische Formeln, Diagramme u. s. w. ist auf jede Weise gesucht, das Verständnis zu erleichtern. Das englische Originalwerk erfuhr bei der Übersetzung noch mannigfache Erweiterungen und Ergänzungen. Da auch die Ausstattung eine vornehme genannt werden muss, so ist das ganze Werk als ein in jeder Hinsicht empfehlenswertes zu bezeichnen.

Adressbuch der Elektricitäts-Branche und der verwandten Geschäftszweige von Europa. Jahrgang 1895/96. Band I. Verlag von Eisenschmidt & Schulze. Leipzig.

Von diesem Werke, das durch Übersichtlichkeit, Vollständigkeit und Zuverlässigkeit sich auszeichnet, ist soeben der neue Jahrgang 1895/96, Band I „Deutschland", erschienen. Die neue Auflage weist neben einer gewaltigen Vermehrung des Adressenmaterials auch wesentliche Vervollkommnungen auf. So sind alle handelsgerichtlich eingetragenen Geschäfte und ebenso die dem Verbande Deutscher Elektrotechniker angehörenden Firmen besonders kenntlich gemacht, den einzelnen Wohnplätzen in der Abteilung „Geographische Übersicht" die Einwohnerzahlen hinzugefügt u. s. w. Eine ganz besondere Bereicherung hat die Abteilung „Fach-Register" in ihren einzelnen Rubriken erfahren. Die Anordnung des umfangreichen Adressenmaterials ist eine so praktische und übersichtliche, dass es ein Leichtes ist, das Gesuchte auf den ersten Blick bin zu finden. In Anbetracht der gediegenen Ausstattung des Ganzen ist auch der Preis von Mk. 12,50 für zwei elegant gebundene, starke Bände sicherlich ein niedriger zu nennen.

Leitfaden der Physik mit Einschluss der einfachsten Lehren der mathematischen Geographie nach der Lehr- und Prüfungsordnung von 1893 für Gymnasien. Von Dr. William Ahendroth. I. Band. 2. Auflage. Mit 155 Holzschnitten. Leipzig, Verlag von S. Hirzel, 1895.

In dem vorliegenden Werke bietet sich uns ein ganz vorzügliches Lehrbuch der Physik dar, das besonders den vielfachen Anwendungen physikalischer Erscheinungen im praktischen Leben gebührend Rechnung trägt. Diesem Vorzug reiht sich ein anderer an, indem das viele Erscheinungen unter einheitlichen Gesichtspunkt stellende Gesetz der Erhaltung der Energie, sowie das absolute Masssystem und die Lehre vom Potential aufgenommen wurden. Der Inhalt des vorliegenden ersten Bandes betrifft die allgemeinen Eigenschaften der Körper, Magnetismus, Reibungselektrizität, Galvanismus und die Wärmelehre, darunter ist besonders im Kapitel der Elektrizität von den gewaltigen Fortschritten und Neuerungen das Wichtigste genügend ausgeführt. Eine grosse Reihe von meistens schematischen Illustrationen verleiht zudem den exakten Darstellungen erhöhte Verständlichkeit. Wir möchten dieses Werk daher bestens empfehlen.

Die Anfertigung der Kitt- und Klebemittel etc. 4. Aufl. bearbeitet von Wilhelm Jeep, Ingenieur. Weimar 1895. Bernhard Friedr. Voigt. (Preis 2.50 Mk.)

Das vorliegende Werkchen, welches seine Brauchbarkeit schon dadurch dokumentieren dürfte, dass es nun in vierter Auflage erscheint, behandelt in recht verständlicher und übersichtlicher Weise die Anfertigung und Verwendung der verschiedensten Kitt- und Klebemittel, wie sie von einer grossen Anzahl von Industrien und Gewerben benötigt werden. Die mitgeteilten Rezepte sind meistens vom Verfasser erprobt, oder befinden sich schon lange im praktischen Gebrauche, so dass ihre Verwendbarkeit gewährleistet ist. Besonders erwähnenswert ist noch, dass auch die Herstellung von Wärmeschutzmassen für Dampfleitungen und von Beschlägen für zu erhitzende Gefässe eingefügt wurde, was die allgemeine Benützung des Werkchens noch erhöhen dürfte. Wir möchten Jedermann die Anschaffung dieses Buches empfehlen, es wird sich in allen Fällen als ein guter Ratgeber erweisen.

ALLGEMEINES.

Ein neues Verfahren zur Goldgewinnung hat C. Lossen gefunden. Als Lösungsmittel der goldhaltigen, rohen gemahlenen oder gerösteten Erze dient eine durch Elektrolyse von Bromkalium ohne Benutzung eines Diaphragmas dargestellte alkalische Bromlösung, wie sie Lossen kurz nennt (in Wirklichkeit eine Lösung von unterbromigsaurem und ev. bromsaurem Kalium). Damit werden die Erze in grossen rotierenden Trommeln behandelt, wobei man so lange frische Bromlösung zugiebt, bis die Lauge alkalisch bleibt und alles Gold in lösliches Aurat übergeführt ist. Gleichzeitig im Erz vorhandene andere Metalle werden dadurch in ihre unlöslichen Hydroxydverbindungen verwandelt. Man filtriert die goldhaltige Lauge davon ab und schlägt das Gold durch Behandeln mit einer Mischung von Eisen- und Kohle- oder Koksstücken nieder. Die alkalische Bromlösung geht bei dem Lösungsprozess wieder in Bromkalium über, wird dann wieder elektrolysiert, um von

neuem als Lösungsmittel benutzt zu werden, so dass sich die Kosten für Brom gegenüber den früheren Bromierungsverfahren auf ein Minium reduzieren sollen. Besagtes Verfahren soll in Kürze auf einer Mine in Oregon eingeführt werden; ob dasselbe jedoch im Stande sein wird, dem Siemens'schen Goldgewinnungsverfahren Konkurrenz zu machen, bleibt abzuwarten. (Elektrot. Anz. n. Berl. Ber. 1894, S. 2726).

Calcium-Carbid. Bezüglich des Preises von Calcium-Carbid bemerkt „Industries & Iron", dass die Zahl von 3,10 Lstr. pro Tonne oder 78,45 Mk. pro 1000 kg, welche ursprünglich für diesen Stoff als Produktionskosten mit natürlicher Kraft angegeben wurde, nie gehalten worden ist und in der That von Anfang an angezweifelt wurde. Die Zeitschrift stellt fest, dass nach dem Willsonschen Patent hergestelltes Calcium-Carbid jetzt in New-York verkauft wird in Flaschen von 1 und 2 Pfund und in Büchsen von 5, 10 und 50 Pfund zu Preisen von 1 bis 2 Mark pro Pfund engl. oder 2,20 Mk. bis 4,40 Mk. pro Kilo. (Elektrot. Anz.)

Vereine und Versammlungen.

Die deutsche elektrochemische Gesellschaft hielt vom 6. bis 8. Juni ihre zweite Jahresversammlung in Frankfurt a. M. ab. Es wurden folgende Vorträge gehalten: Prof. Dr. Ostwald: Über den Ort der elektromotorischen Kraft. Direktor Pollak: Über das Laden von Akkumulatoren mittelst Wechselstrom. Dr. Jordis: Über Analyse durch Elektrolyse. Prof. Dr. E. Wiedemann: Über chemische und optische Wirkungen der Kathodenstrahlen. Prof. Elbs: Chemische Versuche mit Überschwefelsäure. Dr. Borchers: Über Calciumcarbid. Dr. Foelsing: Über elektrisches Gerbeverfahren. Dr. Kowalski: Über einen neuen Akkumulator. Ausserdem brachten nach Prof. Dr. Ihle und Prof. Dr. Nernst kürzere Mitteilungen. Die Herren Prof. Arrhenius und von t'Hoff wurden zu Ehrenmitgliedern der Gesellschaft ernannt. Exkursionen fanden nach den Pollak'schen Akkumulatorenwerken, der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt und nach dem städtischen Elektrizitätswerke statt.

PATENT-ÜBERSICHT.

Deutsche Patente.

Anmeldungen.

(Deutscher Reichsanzeiger vom 16. Mai bis 13. Juni 1895.)

Kl. 21. K. 11654. Anordnung zur elektromagnetischen Übertragung von Bewegung. Adolf Kolbe, Frankfurt a M., Zeil 67. — Vom 7. April 1894.

Kl. 21. S. 8026. Maschine zur Herstellung von Elektrodenplatten für Sammelbatterien. A. J. Smith, Kingston-on-Thames Surrey u. H. Wright, London, England. — Vom 11. Juni 1894.

Kl. 21. S. 8458. Magnetelektrischer Kleinmotor mit dreispuligem Anker. Société Française de l'Horlogerie Electro-Automatique, Paris. — Vom 31. Dezember 1894.

Kl. 30. H. 15401. Einrichtung zur Herstellung elektrolysierter Desinfektionsflüssigkeiten zum Hausgebrauch. Eugène Hermite, Edward J. Paterson u. Charles Fred. Cooper, Paris. — Vom 22. August 1894.

Kl. 40. R. 9418. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Aluminium. Albert Roger, Paris. — Vom 19. März 1895.

Kl. 48. B. 17304. Verfahren und Vorrichtung zur galvanischen Ätzung. Charles Louis Burdett, Hartford, V. St. A. — Vom 25. Februar 1895.

Kl. 48. E. 4290. Verfahren zur Erzeugung krystallinischer Metallmassen auf elektrolytischem Wege. Elektricitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co., Nürnberg. — Vom 23. August 1894.

Kl. 75. E. 4303. Darstellung von chlorsauren Alkalien durch Elektrolyse. Elektricitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co., Nürnberg. — Vom 1. September 1894.

Kl. 75. H. 14194. Apparat zur Ausführung der durch Patent 76047 geschützten Elektrolyse von Salzlösungen: Zusatz zum Patent 76047. James Hargreaves, Farnworth-in-Widnes, Lancaster, u. Thomas Bird, Cressington b/Liverpool. — Vom 22. Dezember 1893.

Kl. 75. P. 6617. Apparat zur elektrolytischen Konzentration von Flüssigkeiten, insbesondere von Schwefelsäure. Stanley Cooper Peuchen u. Peter Clarke, Canada. — Vom 19. Dezember 1893.

Kl. 75. S. 8147. Wirksame Fläche für Elektrolyse. E. Solvay, Brüssel. — Vom 4. August 1894.

Erteilungen.

Kl. 21. No. 81978. Galvanisches Element mit Luftdepolarisation. H. Th. Barnett, London. — Vom 1. August 1894 ab.

Kl. 21. No. 82013. Verfahren zur Herstellung kupferhaltiger Schwefelsilberelektroden für galvanische Elemente. A. Heil, Fränkisch-Krumbach. — Vom 2. September 1894 ab.

Kl. 21. No. 82100. Füllungsmasse für galvanische Elemente und elektrische Sammler; Zusatz zum Patent 81494. Dr. G. Platner, Witzenhausen a. d. Werra. — Vom 7. Februar 1895 ab.

Kl. 21. No. 82111. Füllmasse für elektrische Sammler. G. Hübner, Gernsbach, Baden. — Vom 4. Oktober 1894 ab.

Kl. 21. No. 82112. Depolarisationsmasse für galvanische Elemente. G. Hübner, Gernsbach, Baden. — Vom 11. Oktober 1894 ab.

Kl. 21. No. 82238. Elektrodenplatte für Planté-Sammler. G. R. Blot, Paris. — Vom 24. April 1894 ab.

Kl. 40. No. 82125. Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Zink und Blei auf elektrolytischem Wege. Dr. R. O. Lorenz, Göttingen, Grüner Weg 4. — Vom 25. Dezember 1894 ab.

Kl. 40. No. 82148. Verfahren zur Reduktion von Aluminiumverbindungen durch Elektrolyse auf schmelzflüssigem Wege. F. A. Gooch, Newhaven, u. L. Waldo, Bridgeport, Conn., V. St. A. — Vom 24. Oktober 1894 ab.

Kl. 40. No. 82164. Elektrischer Ofen; Zusatz zum Patent 77125. R. Urbanitzky u. A. Fellner, Linz a. D. — Vom 29. Januar 1895 ab.

Kl. 48. No. 82247. Verfahren zur Herstellung von Metallspiegeln auf elektrischem Wege. H. Boas, Kiel. — Vom 6. November 1894 ab.

Kl. 75. No. 81893. Elektrolyse von Salzen unter Anwendung von Filterelektroden. P. L. Hulin, Modane, Savoyen. — Vom 12. Dezember 1893 ab.

Versagung.

Kl. 21. H. 14849. Maschine zum Einbringen der wirksamen Masse in Elektrodengitter für elektrische Sammler. — Vom 22. Oktober 1894.

Gebrauchsmuster.

Kl. 33. No. 40021. Spazierstock mit Glühlampe im Griff und galvanischem Element oder Akkumulator im Schaft. Rudolf Klemm u. Max Alte, Berlin, Gitschinerstr. 79. — Vom 2. April 1895. K. 3546.

Kl. 21. No. 40237. Elektrodenplatte für Sekundärbatterien mit wagerecht liegenden Rippen, welche sich an den beiden Seitenflächen der Platte einander nähern. Wilhelm Petschel und Paul Opitz, Berlin SW., Willibald Alexisstr. 25, II. — Vom 24. April 1895. P. 1559.

Kl. 21. No. 40412. Element- oder Akkumulatoren-Gefäss

mit Vertiefungen zur Befestigung der Elektroden. M. Mossig, Berlin NW., Beusselstr. 38. — Vom 24. April 1895. M. 2839.

Kl. 21. No. 40454. Vierteiliger Bleirahmen für Akkumulatorenplatten, dessen Kreuz mit Schlitzen versehen ist, um eine Ausdehnung der Platten zu ermöglichen. Firma L. A. Riedinger, Augsburg. — Vom 10. April 1895. R. 2355.

Kl. 21. No. 40676. Elektrischer Sammler, dessen Elektroden mit Glaswolle umwickelt und zwischen zwei Ständerplatten aufgehängt sind. R. J. Gülcher, Charlottenburg, Kantstr. 18. — Vom 1. Mai 1895. G. 2182.

Kl. 21. No. 41187. Hohle Kohlenelektrode von rechteckigem Querschnitt für galvanische Elemente. Peter Raiss, Gross-Gerau i. H. — Vom 13. Mai 1895. R. 2423.

Kl. 21. No. 41188. Akkumulatoren-Platte mit vielfachen Durchbohrungen der aktiven Masse, in jedem durch das Trägergerippe gebildeten Felde. Morics Engl und Floris Wüste, Wien. — Vom 13. Mai 1895. E. 1134.

Ausländische Patente.

Amerika.

No. 538919. Absorbierende Masse für Akkumulatoren. Edward R. Knowles in Brooklyn. — Eingereicht am 15. Oktober 1891.

No. 539500. Selbstthätiger Zeitumschalter für Akkumulatoren. William Biddle in Brooklyn, N. Y. — Eingereicht am 18. Mai 1894.

No. 539871. Galvanische Batterien. Harry J. Johnson in New York. — Eingereicht am 10. November 1893.

No. 540076. Akkumulator. William L. Silvey in Dayton, Ohio. — Eingereicht am 21. Januar 1895.

No. 540185. Akkumulator. Clement Payen in Philadelphia. — Eingereicht am 17. August 1893.

England.

No. 8011. Elektroden. Georg Hübner in Manchester.

No. 8081. Aktive Masse für Sekundär- und Primärbatterien. Alex Schaaschieff in London.

No. 8147. Akkumulatoren für elektrische Bahnen. Theodor Nees in London.

No. 8306. Batterien. Charles Percy Screwsburg, Frank Laurence Marshall, John Cooper and John Lasky Dobell in London.

No. 8637. Akkumulator. Edward Clark in London.

No. 8728. Elektrode für Akkumulatoren. John Gustav Adolf Rhodin in London.

No. 8729. Neuerung an galvanischen Batterien. Ludwig Epstein in London.

No. 8740. Neuerung an galvanischen Batterien. Mark Bailey and John Warner in London.

No. 8876. Neuerung an galvanischen Batterien. Charles Percy Screwsburg, Frank Laurence Marshall, John Cooper and John Laskey Dobell in London.

No. 8904. Neuerung an Primär- und Sekundärbatterien. Carl Ludwig Rudolf Ernest Menges in London.

No. 8905. Neuerung an Primär- und Sekundärbatterien. Carl Ludwig Rudolf Ernest Menges in London.

No. 8914. Abscheidung von Bleichlorid für Akkumulatoren. A. R. Davis in London.

No. 9429. Elektrolytischer Apparat. Herbert Guhtrie in London.

No. 9779. Akkumulator. William Mather in London.

No. 9806. Diaphragma für elektrolytischen Apparat. Roger Camboul in London.

No. 9937. Aktive Masse für Akkumulatoren. Siegfried Hammacher in London.

No. 9981. Elektrodynamos für Elektrolyse. Al E. Old in Birmingham.

No. 10114. Galvanische Batterien. R. J. Crowley in Queenstown.

No. 10134. Neuerung in der Elektrolyse. Rudolf Langhaus in Deutschland.

Frankreich.

No. 242240. Akkumulator. Ageron & Cardoso, Paris. — Angemeldet am 20. Oktober 1894.

No. 242324. Gewinnung von Aluminium durch Elektrolyse. Gooch & Waldo. — Angemeldet am 23. Oktober 1894.

No. 242326. Gewinnung von Aluminium durch Elektrolyse. Gooch & Waldo. — Angemeldet am 23. Oktober 1894.

No. 242328. Elektrolyse von Metallsalzen. Kellner. — Angemeldet am 23. Oktober 1894.

No. 244081. Neuerung an Akkumulatoren. The Epstein Akkumulator Company limited. — Eingereicht am 2. Januar 1895.

No. 244110. Negative Elektrode für nasse und trockene Elemente. Vogt in Paris. — Eingereicht am 4. Januar 1895.

No. 244138. Akkumulator. de Schrynmakers de Dormael. — Eingereicht am 7. Januar 1895.

No. 244208. Reinigung der Metalle in flüssigem Zustande mittels des elektrischen Stromes. Garnier in Paris. — Eingereicht am 9. Januar 1895.

No. 244210. Verfahren zur Gewinnung von Nickel und Kobald aus eisenhaltigen Erzen. Münzing in Paris. — Eingereicht am 9. Januar 1895.

No. 244263. Akkumulator, genannt Elektropbore. Muthel et Malabert in Paris. — Eingereicht am 11. Januar 1895.

No. 244269. Form zur Herstellung von Akkumulatorplatten. Société anonyme pour le travail électrique des métaux. — Eingereicht am 11. Januar 1895.

No. 244328. Akkumulator. Heinz in Paris. — Eingereicht am 14. Jannar 1895.

No. 244329. Gasbatterie zur Erzeugung von Elektricität. Ageron et Cardoso. — Eingereicht am 14. Januar 1895.

No. 244373. Akkumulator. Mouterde in Lyon. — Eingereicht am 16. Januar 1895.

No. 244510. Galvanische Batterie. Schoemuell und Plath in Paris. — Eingereicht am 22. Januar 1895.

No. 244552. Akkumulator. Pirsch. — Eingereicht am 23. Januar 1895.

No. 224849. Aktive Masse für Akkumulatoren; Zusatz zum Patent vom 11. Oktober 1892. Boese. — Eingereicht am 18. Januar 1895.

No. 244429. Herstellung von reinem Aluminium durch Elektrolyse. Brivet in Paris. — Eingereicht am 18. Januar 1895.

No. 244582. Vorbereitung von Bauxit oder andern Aluminiumerzen zwecks elektrolytischer Gewinnung von Aluminium. Le Verrier et Minet. — Eingereicht am 24. Jannar 1895.

No. 244664. Neuerung an galvanischen Batterien. Wollaston in Paris. — Eingereicht am 26. Januar 1895.

No. 244680. Herstellung von Vanilline durch Elektrolyse. Kolbe in Paris. — Eingereicht am 28. Januar 1895.

No. 244765. Neuerung an elektrolytischen Gefässen. Le Verrier. — Eingereicht am 31. Januar 1895.

No. 244781. Element mit Kreislauf der Flüssigkeit. Blaise in Paris. — Eingereicht am 31. Januar 1895.

(Aufgestellt durch das Patent- und technische Bureau von C. Gronert in Berlin.)

S. Fischer, Verlag (technologische Abteilung), Berlin W. — Druck von Theodor Hofmann, Gera (Reuss).

Elektrochemische Zeitschrift.

Heft 5. 1895.

NEUERUNGEN IN DER ELEKTROLYTISCHEN ALKALIINDUSTRIE.

Von *Dr. H. Weyer.*

In der Alkaliindustrie ist in den letzten Jahren in der auf der elektrolytischen Zersetzung der Chloralkalien beruhenden Fabrikation von Alkalihydraten und -karbonaten, Chlor, Chlorkalk und Kaliumchlorat der nach den beiden bisherigen Verfahren betriebenen Sodafabrikation und ihren Nebenzweigen ein gefährlicher Konkurrent entstanden. Beim Durchleiten des elektrischen Stromes durch eine Lösung eines Alkalichlorids wird bekanntlich am positiven Pole Chlor, am negativen Pole das Alkalimetall abgeschieden, welches letztere sich mit dem Wasser sofort zu Wasserstoff und Alkalihydrat umsetzt. Durch Diffusion gelangt das letztere in der Lösung bald mit dem an der Anode in Lösung gehaltenen Chlor zusammen und verbindet sich damit je nach der Temperatur zu Alkalihypochlorit oder zu Alkalichlorat und Alkalichlorid. Trennt man aber die Anodenflüssigkeit von der Kathodenflüssigkeit durch eine poröse Scheidewand, so lässt sich aus der Kathodenflüssigkeit das Alkalihydrat als solches oder als Karbonat gewinnen, während das Chlor aus der Anodenflüssigkeit entweicht.

Die Aussichten einer allgemeinen Einführung der Elektrolyse der Chloralkalien behufs Gewinnung von Alkalhydraten u. s. w. in die regelmässige Fabrikspraxis gestalteten sich anfangs nicht sehr günstig, da sich ihr in dem Mangel an einer gegen Alkalien auf die Dauer beständigen und zugleich wenig Widerstand gegen den Durchgang des Stromes bietenden Diaphragmensubstanz und in der leichten Zerstörung der meist aus Kohle bestehenden Anoden durch das entwickelte Chlor fast unübersteigliche Hindernisse in den Weg zu stellen schienen. Diese Schwierigkeiten sind aber heute in der Hauptsache überwunden, da man Mittel und Wege ausfindig gemacht hat, einerseits die Anoden dauerhafter und widerstandsfähiger zu machen und andrerseits die Diaphragmen zu verbessern oder sie ganz zu entbehren. Im Folgenden mögen diese Verbesserungen, welche die elektrolytische Alkaliindustrie in der letzten Zeit bedeutend gefördert haben, in Kürze besprochen werden. Da die ersten Anlagen, in welchen die Fabrikation von Alkalihydraten und Chlor etc. durch Elektrolyse von Alkalichloridlösungen in fortlaufendem Betriebe aufgenommen wurde, alle mit Diaphragmen arbeiten, deren eigentümliche Konstruktion meist den Hauptpunkt der von den betreffenden Fabriken benutzten Verfahren bildet, so erscheint es angebracht, zuerst die neuern Vorschläge, welche speziell die Diaphragmen betreffen, zu erwähnen.

Die in der ältesten Anlage der Branche, nämlich derjenigen der chemischen Fabrik Griesheim am Main, benutzten Diaphragmen sind ebenso wie die andern Betriebseinrichtungen bis jetzt Geheimnis der Fabrik geblieben. Die vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall, welche nach Verfahren von Spilker, Löwe und Knöfler arbeiten, benutzen Diaphragmen aus Pergamentpapier. Es wird dabei der in der Anodenkammer befindlichen Salzlösung eine geringe Menge Chlorcalcium oder Chlormagnesium zugesetzt. Während der Elektrolyse schlägt sich dann auf dem Diaphragma infolge der Berührung der obigen Salze mit der alkalischen Kathodenflüssigkeit ein festhaftender Überzug von basischem Calcium- bezw. Magnesiumchlorid nieder, welcher das Diaphragma schützt. Hat derselbe eine gewisse Dicke erreicht, so wird diese durch passende Regulierung der Zusammensetzung der Laugen konstant erhalten. Das Caustic Soda and Chlorine Syndicat benutzt nach dem Vorschlage von Greenwood[1]) Diaphragmen, die aus ineinandergesetzten Porzellanrinnen bestehen, deren Zwischenräume mit Asbest ausgestopft sind. Da Asbestplatten für sich allein zu leicht durchlässig sind, tränkt Rieckmann[2]) dieselben mit einer mit Kaliumbichromat versetzten

[1]) D. R. P. 62912, Engl. P. 2134 (1891).
[2]) D. R. P. 71378.

Leimlösung. Um die Leimsubstanz dieser Platten völlig unlöslich zu machen, setzt man die Platten nach dem Vorschlage von Waite[1]) nach dem Trocknen dem Sonnenlicht aus oder behandelt sie mit einem Reduktionsmittel z. B. mit Natriumthiosulfatlösung. Riquelle[2]) taucht das Asbestgewebe in heisses Wasser und bestreicht es dann mit einem Brei von Kaolin oder Porzellanerde; nachdem die Platten dann durch Walzen gegangen sind, werden sie im Ofen wie Porzellan gebrannt. Ob sich das von Hargreaves und Bird[3]) vorgeschlagene, durch Kalksilikat gedichtete Asbestdiaphragma, welches sie durch Auftragen einer Mischung von Kalk mit Asbest auf ein Metallgewebe und Eintauchen der so erhaltenen Platte in Wasserglaslösung bereiten, zu praktischer Verwendung eignen wird, dürfte die Zukunft lehren. Nach einem Patente von Parker[4]) wird Flussspat zu einer der Schlackenwolle ähnlichen Wolle verarbeitet und aus dieser papier- oder zeugähnliche Platten oder Hohlkörper gefertigt, die als Diaphragmen Verwendung finden sollen. Roberts[5]) rührt feinstes Anthracitpulver oder ein anderes feines nichtleitendes Material mit einer alkalischen Wasserglaslösung zu einem steifen Brei und kleidet damit das Innere eines mit Drahtgaze umgebenen Canevassackes aus. Derselbe wird dann in den Elektrolyten eingehängt und die eine Elektrode innerhalb, die andere ausserhalb des Sackes angebracht. Durch die Wirkung des Stromes wird das Wasserglas unter Abscheidung von gelatinöser Kieselsäure zerlegt, welche mit dem Anthracit das eigentliche Diaphragma bildet. Wie Kellner[6]) fand, eignet sich Seife, in Plattenform gegossen und eventuell mit Einlagen von Asbest, Glaswolle u. s. w. versehen, sehr gut als Diaphragma. Von allen vorgeschlagenen massiven Diaphragmen dürfte wohl ganz besonders die Beachtung der interessierten Kreise das aus Pukallscher Thonmasse verdienen, welches nach eingehenden Untersuchungen von Häussermann und Fein[7]) gegen Alkalilauge auch bei höherer Temperatur sehr beständig ist und ferner dem Strome weit weniger Widerstand als die gewöhnlichen Thonzellen bietet. Vorschläge von Roberts[8]) und von Caldwell[9]) gehen dahin, sich des zu zerlegenden Salzes selbst in fester Form als Diaphragmas zu bedienen. Der erstere bringt dazu das Salz in die mittlere Abteilung eines dreiteiligen Apparates, welche durch zwei in ihren untern Hälften mit Durchbrechungen versehene Scheidewände gebildet wird; die beiden äussern Abteilungen enthalten die Elektroden. Caldwell schliesst das Salz zwischen Scheidewände ein, welche aus Glasblättchen gebildet werden, die durch Porzellanleisten getrennt und von Falzen gehalten werden. Der Widerstand dieser Diaphragmen soll ein nur sehr geringer sein. — Die Höchster Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning[1]) schützen das aus einer osmotischen (z. B. Asbest-) Platte bestehende Diaphragma dadurch gegen die Einwirkung der bei der Elektrolyse freiwerdenden Gase, dass sie es auf einer oder auf beiden Seiten mit jalousieartigen, schräg nach oben angeordneten Streifen aus dichtem, undurchlässigem Materiale versehen. Der tiefste Punkt jedes dieser Streifen liegt nicht höher als der höchste Punkt des nächst untern Streifens; die entstehenden Gase sind also gezwungen, aufwärts zu steigen, ohne das Diaphragma selbst zu berühren. —

Ebenso wie die Diaphragmen sind auch die Anoden Gegenstand zahlreicher Vorschläge geworden. Die Anwendung von löslichen Anoden wird bei der Elektrolyse von Chloralkalien wohl nur in Ausnahmefällen zulässig sein, die gewöhnlichen Kohleanoden, auch die aus härtester Retortenkohle, werden aber bei der bei längerer Dauer der Elektrolyse stets auftretenden Gaspolarisation durch das Chlor zerstört. Von den als Ersatz der Kohle ausser dem für den Grossbetrieb zu teuern Platin vorgeschlagenen Materialien scheinen besonders Phosphide und Silicide, speziell das von Höpfner empfohlene Ferrosilicium, gute Aussichten zu haben. Anstatt der ganz aus Ferrosilicium bestehenden Anoden[2]) benutzt Höpfner[3]) jetzt solche aus Eisen, welche nur an ihrer wirksamen Oberfläche mit einer Ferrosiliciumschicht überzogen sind. Er stellt dieselben her, indem er eine Kieselsäureschmelze bei einer nahe dem Schmelzpunkt des Eisens liegenden Temperatur unter Benutzung der betreffenden Eisenstäbe als Kathoden elektrolysiert, wobei sich die Eisenstäbe mit einem gutleitenden siliciumhaltigen Überzuge überziehen. Die meisten andern Vorschläge, welche eine Verbesserung der Anoden bezwecken, beziehen sich auf solche aus Kohle.

1) Engl. P. 2586 (1893).
2) D. R. P. 76704.
3) D. R. P. 76047.
4) Engl. P. 6605 (1893).
5) U. S. A. P. 522614.
6) D. R. P. 79258.
7) Zeitschr. angew. Ch. 1894, 9.
8) Engl. P. 13358 (1894). U. S. A. P. 522615 bis 522618.
9) L'Eclairage électr. 1894. 658.

1) D. R. P. 73688.
2) D. R. P. 68748.
3) D. R. E. 77881.

Girard und Street[1]) suchen ebenso wie Castner[2]) die zu Anoden bestimmten Kohlen dadurch gegen chemische Einflüsse widerstandsfähiger zu machen, dass sie dieselben vorher im elektrischen Ofen erhitzen. Castner setzt die Kohlen, in Holzkohlepulver eingepackt, einem Strome von 0,6 bis 0,7 Amp. pro □ mm Querschnitt aus; sie werden dadurch weissglühend, geben Kohlenwasserstoffe ab, erleiden einen Gewichtsverlust von 3 bis 7 Prozent und werden graphitartig. Sie gewinnen dabei bedeutend an Haltbarkeit und Widerstandsfähigkeit. Denselben Zweck sucht Liveing[3]) durch vorheriges Erhitzen der Kohlen im Chlorstrome auf sehr hohe Temperatur zu erreichen. — Spilker[4]) benutzt eine Anode, die aus nahe aneinander gerückten und innerhalb oder ausserhalb des Elektrolyten durch eine gemeinsame Leitung mit einander verbundenen und somit zugleich an der Elektrolyse teilnehmenden Stäben von Kohle und Blei besteht. Wird nun der Strom geschlossen, so bedeckt sich das Blei zunächst mit einer Schicht von Bleichlorid, welches allmählich in Bleisuperoxyd umgewandelt wird. Die Kohlenstäbe erhalten ebenfalls einen Überzug von Bleisuperoxyd. Entsprechend dem Fortschreiten der Bildung des Bleisuperoxyds erhöht sich die Spannung d. h. die Gaspolarisation nimmt ab und wird auf Kosten des ganz allmählich zerstörten Bleis aufgehoben. —

Barnett[5]) sucht den Kohleanoden dadurch eine möglichst grosse Oberfläche zu geben, dass er die Kohlen mit Baumwollensammet beklebt und den letztern einschliesslich des Klebemittels verkohlt. Zweckmässig wird damit eine Verplatinierung der Kohlen verbunden, was sich durch vorheriges Tränken des Baumwollensammets mit einer Platinlösung leicht erzielen lässt. — Die Idee, statt der massiven Kohleanoden solche aus Kohlenstücken oder -pulver zu verwenden, um die sich durch Zerstörung der erstern durch das Chlor ergebenden Verluste zu vermeiden, liegt verschiedenen von Craney[6]) vorgeschlagenen Neuerungen zu Grunde. So benutzt derselbe festgepresstes Kohlenpulver, welches in Zellen aus nicht porösem und nicht leitendem Material enthalten ist, deren Wandungen mit Öffnungen versehen sind, welche die Berührung der Kohle mit dem Elektrolyten ermöglichen. Die Zellen können auch durch mehrere ineinandergesetzte, kegelförmige, oben und (mit Ausnahme des untersten) unten offene Teile, die durch Rippen oder Vorsprünge von einander gehalten werden, gebildet werden, sodass die an der Elektrolyse teilnehmenden Anodenteile zwischen den einzelnen kegelförmigen Teilen liegen (Fig. 1).



Fig. 1.

Eine weitere Anordnung besteht aus einem mit Kohlenpulver gefüllten, unten offenen Cylinder, welcher mit dem untern Ende in ein weiteres, ebenfalls mit Kohlenpulver gefülltes Gefäss taucht, sodass also nur die Kohlenoberfläche dieses letztern mit dem Elektrolyten in Berührung kommt (Fig. 2).

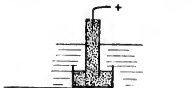


Fig. 2.

Die zuletzt beschriebenen Anodenanordnungen benutzt Craney[1]) speziell bei einem neuen, grössern Zersetzungsapparate. Denselben zeigt Fig. 3 im Vertikalquerschnitt, Fig. 4

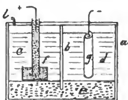


Fig. 3.

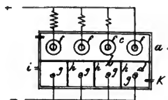


Fig. 4.

[1]) D. R. P. 78926. Engl. P. 13339 (1893).
[2]) Engl. P. 19809 (1893).
[3]) Engl. P. 3743 (1893).
[4]) D. R. P. 73221.
[5]) D. R. P. 75221.
[6]) D. R. P. 71674.

[1]) D. R. P. 75917.

von oben und Fig. 5 im Vertikallängsschnitt durch die Kathodenräume. Das vollkommen geschlossene Gefäss *a* wird durch eine bis nicht ganz auf den Boden reichende Scheidewand *b* in zwei Abteilungen, den Anodenraum *c* und den Kathodenraum *d*, geteilt. Der Boden des Gefässes *a* ist mit Sand, Glaspulver, Asbest oder einem ähnlichen porösen Material bedeckt, in welches die Scheidewand *b* eintaucht und welches als Diaphragma dient (*e*). Die Anoden *f* sind ebenso wie die aus zusammengerollten oder gefalteten Metallblechen bestehenden Kathoden *g* nebeneinander geschaltet. In der Kathodenkammer sind zwischen den einzelnen Kathoden Scheidewände *h* so angebracht, dass die beständig durch *i* einfliessende und durch *k* wieder abfliessende Salzlösung in der Kathodenkammer in der Richtung der Pfeile (Fig. 5) auf und nieder fliessen muss.



Fig. 5.

Das Rohr *l* dient zur Abführung des Chlors aus der Anodenkammer. Die Kathoden können auch aus ebenen Metallblechen bestehen; sie dienen dann zweckmässig selbst als Scheidewände und werden so angebracht, dass die Flüssigkeit abwechselnd über und unter ihnen herzufliessen gezwungen wird. Derartige Kathoden kommen auch bei einer Abänderung des obigen Apparats in Anwendung, bei welcher die Anoden im selben Raume wie die Kathoden liegen, von ihnen aber durch glockenförmige, in die Bodenschicht eintauchende, mit Gasabzugsröhren versehene Scheidewände getrennt sind, wie die Figuren 6 (Längsschnitt) und 7 (Querschnitt) andeuten. Bei diesen mehrzelligen Apparaten versieht Craney[1]) die von der Hauptleitung zu den einzelnen Zellen führenden Zweigleitungen mit eingeschalteten Widerständen *w* (Fig. 4), welche dem abnehmenden Salzgehalte des die Zellen ununterbrochen durchfliessenden Elektrolyten entsprechen und demgemäss die den einzelnen nebeneinander geschalteten Zellen zuströmenden Elektrizitätsmengen regeln.

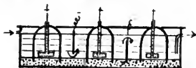


Fig. 6.

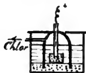


Fig. 7.

In einem weitern Zersetzungsapparate von Craney[2]) ist ein eiserner Kasten *a* (Fig. 8)

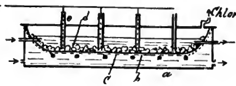


Fig. 8.

von eisernen Querstaben durchsetzt. Auf denselben ruht ein als Kathode dienendes Drahtnetz *b*, auf diesem ein Diaphragma *c*, welches den Kasten in zwei Abteilungen scheidet. In der obern Anodenabteilung sind auf dem Diaphragma als Anoden dienende Stücke von Retortengraphit *d* ausgebreitet, in welchen mit Graphitmasse gefüllte und zur Abführung des Chlors oberhalb des Flüssigkeitsspiegels mit kleinen Löchern versehene Thonröhren *e* stehen. Der Zu- und Abfluss des Elektrolyten erfolgt für beide Abteilungen getrennt. — Ein Elektrolysierapparat, welcher sich durch sehr kompendiöse Form auszeichnet, rührt ebenfalls von Craney[3]) her. Die aus Kohlepulver bestehende Anode ist in ein cylindrisches, unten geschlossenes, durchlochtes Gefäss *a* eingeschlossen, welches in der in einem weitern, unten geschlossenen, ebenfalls durchlochten Cylinder *b* befindlichen

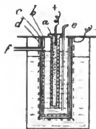


Fig. 9.

[1]) D. R. P. 73637 und 73539.
[2]) Engl. P. 9049 (1894.)
[3]) Engl. P. 9761 (1894).

Anodenflüssigkeit hängt. Der Cylinder *b* ist aussen allerseits mit einer aus Asbest u. s. w bestehenden, als Diaphragma dienenden Hülle *c* umgeben, um welche ein als Kathode dienender Drahtnetzmantel *d* angebracht ist. Die ganze Vorrichtung hängt in der Kathodenflüssigkeit. Das Rohr *e* dient zum Zufluss der Anodenflüssigkeit, das Rohr *f* zum Abfluss derselben und zum Entweichen des Chlors. Die Einrichtung gestattet ein besonders leichtes Auswechseln schadhaft gewordener Anodenzellen.

In dem Elektrolysierapparate von Hargreaves und Bird[1]) ist die aus feinem Drahtgewebe oder gelochtem Metallblech bestehende Kathode dicht an dem den Kathodenraum von dem allein mit dem Elektrolyten gefüllten Anodenraum trennenden Diaphragma anliegend oder mit ihm verbunden angeordnet. In den Kathodenraum wird Dampf oder feuchte Luft eingeleitet, wodurch das sich an der Kathode absetzende Alkalihydrat abgelöst wird.

Andreoli[2]) benutzt ein aus leitendem, porösem Material, z. B. Kohle, bestehendes Diaphragma, welches mit Hilfe von Widerständen derart mit der Stromleitung verbunden ist, dass es neben der Hauptkathode gewissermassen als Nebenkathode mit geringerer Stromdichte fungiert. — Die Höchster Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[3]) führen den Elektrolyten zwischen den Elektroden so ein, dass die Flüssigkeit sich in einer Ebene, die so gross ist wie die Elektrodenflächen, in zwei divergierende, nach den Elektroden zu gerichtete Ströme teilt, die auf der entgegengesetzten Seite der Elektroden getrennt abgeführt werden. Die Zuführung erfolgt entweder mittels eines Rohres und Teilung des Stromes beim Austritt aus demselben, oder durch zwei getrennte Rohrsysteme, also für jedes Elektrodensystem besonders. — Parker und Robinson[4]) setzen zu der Kathodenflüssigkeit eine Fettsäure (frei oder an Glycerin gebunden als Talg, Palmöl etc.) zu, wodurch sich Seife bildet, die sich oben abscheidet und abgeschöpft wird. Oder die Kathodenflüssigkeit wird zeitweise in ein Gefäss, welches die Fettstoffe enthält, abgelassen; die gebildete Seife wird dann abgenommen und die Flüssigkeit in das Elektrolysiergefäss zurückgebracht. Die Seife wird durch Kohlensäure zerlegt, die abgeschiedenen Fettsäuren werden in den Prozess zurückgeführt. Ein ähnliches Verfahren schlägt Roth[1]) vor. Ohne ein Diaphragma anzuwenden benutzt derselbe ein lösliches Metall, z. B. Zinn, als Anode. Die bei der Elektrolyse gebildete Zinnchloridlösung scheidet sich vermöge ihrer grössern spezifischen Schwere von dem Seifenleim und sammelt sich am Boden des Apparats. — Eine Vorrichtung zur selbstthätigen Regulierung des Ablaufs der elektrolytischen Zersetzungsprodukte rührt von Craney[2]) her (Fig. 10). Er schaltet in die von dem untern Teile des Zersetzungsapparates *a* ausgehende biegsame Überlaufleitung *b* ein an einem Wagebalken *c* aufgehängtes, auf ein bestimmtes Gewicht eingestelltes Wägegefäss *e* ein, welches entsprechend dem spezifischen Gewicht der ablaufenden Flüssigkeit (z. B. einer Lösung von Natronhydrat und Chlornatrium) sich hebt und senkt und dadurch die Überlaufleitung unterbricht oder in Thätigkeit setzt. Ein ferner eingeschalteter Absetzbehälter *d* soll die schmutzigen Abscheidungen der Flüssigkeit zurückhalten. — Um das unter Umständen zur Bildung explosiver Chlorknallgasmischungen Veranlassung gebende Eindringen von Wasserstoff durch das Diaphragma hindurch in den Anodenraum zu verhindern, presst Riekmann[3]) das aus Asbest bestehende Diaphragma auf geeignete Weise, etwa durch eine aufgelagerte Sandschicht, fest gegen die aus Drahtgewebe bestehende, schwach geneigt liegende Kathode an.

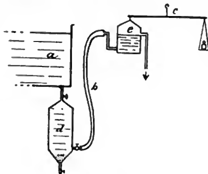


Fig. 10.

Demgegenüber benutzt Solvay[4]) das Diaphragma lediglich zur Trennung der Flüssigkeiten und fängt die aus beiden entwickelten Gase gemeinsam auf, da er be-

[1]) D. R. P. 76047.
[2]) Engl. P. 1661 (1893). U. S. A. P. 512266.
[3]) D. R. P. 73651.
[4]) Engl. P. 4920 (1893).

[1]) Österr. P. v. 20. 11. 1894.
[2]) D. R. P. 77349.
[3]) D. R. P. 80454.
[4]) D. R. P. 80663.

obachtet hat, dass zur Herstellung von Hypochloriten der beigemengte Wasserstoff die Absorption des Chlors nicht beeinträchtigt, und dass die Explosionsgefahr durch Benutzung kleinerer, kontinuierlich wirkender Chlorirungsapparate oder durch geeignete Verdünnung des explosiven Gasgemisches mit indifferenten Gasen fast ganz beseitigt wird. — Von den sonstigen, hierhin gehörenden Vorschlägen möge nur noch der von Taquet[1]) Erwähnung finden, welcher die Hydroxyde des Strontiums und Baryums durch Elektrolyse der betr. Chlorerdalkalien unter Benutzung von Diaphragmen gewinnt. Er wendet dabei Anoden von Eisen (z. B. eiserne, mit Gusseisenstücken gefüllte Körbe) an und benutzt das bei der Elektrolyse gebildete Eisenchlorid zur Darstellung der Chloride aus den (aus den betr. Sulfaten erhältlichen) Sulfiden. Die Polarisation soll bei diesem Verfahren fast gänzlich vermieden werden und daher nur geringe Spannung nötig sein. Die Ausbeute ist: 2 Ko. Barythydrat pro Pferdekraftstunde. —

Die im Vorstehenden beschriebenen Verfahren arbeiten alle mit Diaphragmen. Die grossen Fortschritte, welche die elektrolytische Alkaliindustrie in der letzten Zeit gemacht hat, verdankt sie aber hauptsächlich dem Umstand, dass man Methoden ausfindig gemacht hat, welche die Diaphragmen ganz zu entbehren gestatten. Die in dieser Hinsicht vorgeschlagenen Verfahren beruhen alle auf dem Prinzip, dass die Kathode aus einem Metalle, meist Quecksilber, besteht, mit welchem das durch die Elektrolyse an der Kathode abgeschiedene Alkalimetall im Moment seines Freiwerdens eine Legierung bildet, und dass diese Legierung dann ausserhalb des Elektrolysiergefässes durch die Einwirkung von Wasser, Dampf etc. in das Alkalihydrat und das regenerierte Kathodenmetall zerlegt wird.

Der einfachste, hierzu dienende Apparat rührt von Despeisses[1]) her. Er besteht aus einem Gefäss *a* (Fig. 11) aus nicht leitendem



Fig. 11.

Material, welches durch eine bis nicht ganz auf den Boden reichende Scheidewand *b* aus nicht leitendem Material in zwei Abteilungen geteilt wird. Auf dem Boden des Gefässes befindet sich Quecksilber, in welches die Scheidewand eintaucht und welches mit dem negativen Pole in Verbindung steht. Über dem Quecksilber befindet sich in der einen Kammer die Salzlösung mit der Anode *c*, in der andern Wasser. Das in der erstern Kammer gebildete Natriumamalgam diffundiert rasch durch die ganze Quecksilberschicht und wird in der andern Kammer durch das Wasser unter Bildung von Alkalihydrat zerlegt. —

(Fortsetzung folgt.)

[1]) D. R. P. 71783.

[1]) Franz. P. 230639.

DIE ZINN-CHROMCHLORID-ZELLE.

Von *S. Skinner.*[2])

Eine Zelle, bestehend aus Zinn und Platin in einer Lösung von grünem Chromchlorid ist von W. E. Case in den Proc. R. S. 1886 S. 345 beschrieben worden. Das Zinn wird durch das Chromchlorid nur bei hoher Temperatur gelöst, und schlägt sich beim Abkühlen der Lösung nieder. Die chemischen Vorgänge werden durch folgende Gleichung ausgedrückt.



$$Cr_2\,Cl_4 + Sn = Sn\,Cl_2 + 2\,Cr_2\,Cl_2.$$

Da die Reaktion beim Abkühlen sich umkehrt, so hat die Zelle das interessante Schicksal, dass sie am Ende eines heissen und kalten Kreislaufes in demselben chemischen Zusande ist, in dem sie beim Beginn war. Sie eröffnet demnach eine Methode, elektrische Energie direkt durch Erhitzung zu erhalten. Der Verfasser giebt eine Kurve der elektromotorischen Kraft und findet, dass dieselbe bei 600° F. Null beträgt und bis auf etwa $^1/_4$ Volt bei 200° Fahrenheit anwächst. Ich werde zeigen, dass die E. M. K. bei gewöhnlicher Temperatur nicht Null, sondern etwa $^1/_4$ Volt ist; trotzdem giebt die Zelle bei dieser Temperatur infolge der Polarisation keinen Strom. Es scheint, dass die von Case mitgeteilte Kurve nicht

[2]) Nach von dem Verf. freundlichst eingesandtem Sonderabdrucke aus „The Philosophical Magazin".

eine Kurve der E. M. K. ist, sondern eine, welche wahrscheinlich durch den Gebrauch eines Draht-Voltmeters erhalten wurde, und dass sie in der That den Strom darstellt, welchen die Zelle zu erzeugen im Stande ist.

Das Zinn schlägt sich aus der abkühlenden Lösung von Cr Cl_2 und Sn Cl_2 in kleinen Krystallen nieder und bildet dann keine zufriedenstellende Elektrode. Ich habe deshalb die Zellen mit Zinnamalgam an Stelle des massiven Stabes ausgestattet. Die niedergeschlagenen Krystalle fallen in das Quecksilber und lösen sich, sodass eine passende Elektrode wieder hergestellt wird. Meine Konstruktion der Zelle ähnelt sehr derjenigen der Clark-Zelle.

Ein Probierglas, durch dessen Boden ein Platindraht geht, enthält flüssiges Amalgam; dieses ist bedeckt mit einer Lösung von reinem Cr_2 Cl_6, hergestellt durch Lösen von violetten, sublimierten Cr_2 Cl_6 in Wasser mit Hülfe eines Stückes Zinnfolie. Eine Platin-Platte und -Draht bilden den positiven Pol der Zelle.

Verbindet man eine solche Zelle bei 150° mit einem Galvanometer, so erfolgt eine plötzliche Ablenkung, welche schnell geringer wird, bis ein kleiner, fester Wert erreicht ist. Beim Erwärmen der Zelle wächst der Ausschlag, bis er verhältnismässig gross ist.

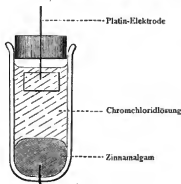


Fig. 12.

Diese Beobachtungen zeigen, dass die Zelle keinen kontinuierlichen Strom von bemerkenswerter Grösse bei geringen Temperaturen erzeugen kann, wohl aber bei hohen Temperaturen.

Wenn die E. M. K. der Zelle durch ein Potentiometer oder mit Hülfe eines ballistischen Galvanometers und Condensators gemessen wird, bei welchen Methoden die Zelle nicht angeregt wird, einen Strom zu erzeugen, so zeigt sich, dass die E. M. K. bei allen Temperaturen ungefähr $^1/_2$ Volt beträgt und dass die E. M. K. beim Siedepunkt des Wassers etwas geringer ist, als bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Erklärung der Resultate bietet keine Schwierigkeiten. Die Zelle polarisiert sehr rasch bei niederen Temperaturen und die entgegengesetzte E. M. K. der Polarisation wächst so schnell und so bedeutend, dass fast im Momente der Verbindung die thatsächliche E. M. K. Null wird. Die Zelle wirkt wie ein Condensator, welcher durch einen sehr hohen Widerstand mit einer Batterie verbunden ist. Solch ein Condensator würde sich selbst entladen, wenn seine Platten verbunden wären; würden sie wieder getrennt, so würde er von der Batterie durch den hohen Widerstand langsam geladen werden.

Bei der hohen Temperatur wird die Polarisation bedeutend vermindert und die Zelle wird einen kontinuierlichen Strom hervorbringen.

Eine andere interessante Eigenschaft der Zelle ist die, dass sie wie der Mechanismus einer Wärme-Maschine für die Leistung von Arbeit verwendet werden kann und man kann mit derselben den ganzen Carnot'schen Kreislauf verfolgen. Stellt man die Zelle in ein heisses Zimmer, so kann von ihr Arbeit geleistet werden bis alles Chromchlorid oder Zinn verbraucht ist. Wird sie dann in ein kaltes Zimmer gebracht, so giebt sie Wärme ab und geht in ihren ursprünglichen chemischen Zustand zurück.

Messungen der elektromotorischen Kraft zweier Zellen sind in den folgenden Tafeln wiedergegeben. Die erste Zelle enthielt Zinnamalgam, die zweite einen Zinnstab. Beide Zellen waren in den den Messungen unmittelbar vorhergehenden 24 Stunden nicht zur Stromabgabe benutzt worden.

Zelle No. I. Zinnamalgam.

Temperatur	E. M. K.
15,5° C.	·44 Volt
20,5° „	·45 „
49,0° „	·43 „
75,0° „	·41 „
93,0° „	·40 „
96,0° „	·40 „
97,0° „	·40 „
20,0° „	·44 „

Zelle No. II. Zinnstab.

Temperatur	E. M. K.
16°	·52 Volt
30°	·52 „
97°	·45 „

Es wurde Verbindung hergestellt und der Strom 1 Minute lang fliessen lassen, dann wurde die Zelle 1 Minute lang ruhen gelassen.

97°	·08 Volt.

Am Ende der zweiten Minute

97°	·11 Volt.

Am Ende der dritten Minute

97°	·11 Volt.

Diese Resultate zeigten, dass die Zelle polarisiert war und nur langsam ihre elektromotorische Kraft zurückgewann.

Wenn eine Lösung von grünem Chromchlorid bei gewöhnlicher Temperatur mit Silbernitrat versetzt wird, werden nur zwei Drittel des Chlors niedergeschlagen. Dies beweist, nach der Jonentheorie, dass nur zwei Atome von dreien als negative Jonen wirken, das andere Atom ist jedenfalls ein Bestandteil des positiven Jons. Wird eine Lösung von Chromchlorid andererseits nahe bei 100° mit Silbernitrat behandelt, so wird das ganze Chlor niedergeschlagen. Dies beweist, dass bei höherer Temperatur alle Chloratome als negative Jonen wirken.

Zieht man dieses in Betracht, so muss die Grotthus'sche Kette, welche die Thätigkeit der Zelle bei 15° zeigt, sich folgendermassen gestalten:

$$Pt \mid Cl\,Cr\,Cl_2 \mid Cl\,Cr\,Cl_2 \mid Cl\,Cr\,Cl_2 \mid Sn;$$

nach der Verbindung:

$$Pt \mid Cl\,Cr \mid Cl_2\,Cl\,Cr \mid Cl_2\,Cl\,Cr \mid Cl_2\,Sn.$$

Diese Betrachtung des Vorganges lässt das Jon Cl Cr die Zelle polarisieren. Wirkt nun ein Depolarisator so, dass dieses Jon entfernt, so wird die Zelle Strom hervorbringen. Diese Funktion mag der Überschuss von Chromchlorid erfüllen, indem er mit diesem Jon Chromchlorid bildet.

$$Cr\,Cl + Cr\,Cl_3 = 2\,Cr\,Cl_2.$$

Das Verhalten der Zelle zeigt, dass dies nicht schnell geschieht.

Einen ähnlichen Ausblick auf den Vorgang in der Zelle bei ungefähr 100° giebt die Gegenwart von Chrom-Jonen als depolarisierendes Mittel. Bei dieser Temperatur ist die Polarisation nicht gross, sodass es scheint, als ob die folgende chemische Umsetzung sich schnell vollzöge:

$$Cr + 2\,Cr\,Cl_3 = 3\,Cr\,Cl_2.$$

ÜBER DIE EINRICHTUNG ELEKTROCHEMISCHER LABORATORIEN.

Von *Dr. M. Krüger.*

II. Spezieller Teil.

Für die Einrichtung eines elektrochemischen Laboratoriums ist in erster Linie massgebend, welche Arbeiten in demselben zur Ausführung gelangen sollen, und wie gross die Anzahl der Arbeitsplätze sein soll, an denen ständig gearbeitet wird. Darnach richtet sich dann die ganze Anlage, vor allem das Betriebsmittel, welches den elektrischen Strom zu liefern hat, und die Leitungsanlagen zur Verteilung des Stromes nach den Arbeitsplätzen. In vielen Fällen wird es sich bei der Einrichtung eines elektrochemischen Laboratoriums allerdings darum handeln, schon vorhandene Räumlichkeiten zu diesem Zwecke zu adaptieren. Je nach den Umständen kann dies sehr ungünstig sein, weil nicht richtig verteilte Räume oder die Einrichtung in denselben Veranlassung zu ganz umständlichen Leitungsanlagen geben können, die nicht nur teuer, sondern auch unübersichtlich sein werden. Am besten ist es natürlich, wenn man die Anlage nach Belieben ausführen kann und in den Raumverhältnissen nicht gebunden ist. Dabei ist in erster Linie zu beachten, und das gilt für ja alle Laboratorien, dass man die Räume nicht zu klein projektiere, da günstige Umstände eine Vergrösserung verlangen können, die dann nur mehr schwer durchgeführt werden kann. Auch sei man mit der Anzahl der Zimmer nicht zu sparsam, es genügt nicht einen Abzug für die Batterien und einen Tisch zum Experimentieren aufzustellen. Je nach den auszuführenden Arbeiten kann man allerdings die Sache sehr vereinfachen, ein richtiges elektrochemisches Laboratorium aber, in dem jegliche Art von Arbeiten ausgeführt werden soll, muss mindestens über drei Räume verfügen: den Batterieraum, das Verteilungs- und Messzimmer und den Arbeitsraum. Für den Fall des Betriebes mit Dynamomaschinen kommt noch der Maschinenraum hinzu.

Nach der Anlage handelt es sich aber auch noch um eine zweckmässige innere Ausgestaltung. So verlangt vor allem die Ausführung der Arbeiten eine grosse Reihe von Apparaten, die gut und richtig konstruiert sein müssen, wenn sie ihren Dienst zur Zufriedenheit versehen sollen. Es ist gerade bei der Neueinrichtung eines elektrochemischen

Laboratoriums eine besondere Schwierigkeit, unter der grossen Menge vorhandener und vorgeschlagener Apparate und Instrumente das Richtige und für den speziellen Fall Beste zu treffen. Muss man sich aber erst aufs Probieren verlegen, dann wird man zu allem Schaden auch noch genug Ärger haben.

Wenn wir nun zur Beschreibung der Anlage von elektrochemischen Laboratorien übergehen, so möchten wir folgende Reihenfolge der bessern Verteilung des grossen Materials wegen einhalten: 1. Stromerzeugung, 2. Schalteinrichtungen und Leitungsanlagen, 3. Messzimmer, 4. Arbeitsraum.

1. Stromerzeugung.

Das wichtigste Erfordernis für ein elektrochemisches Laboratorium ist die Stromquelle. Je nach dieser wird man die Anlage zu gestalten haben. Die Auswahl der Elektricitätsquelle aber hängt wieder ab von den auszuführenden Arbeiten und von der Grösse des Stromkonsums. Ist die zur Verwendung gelangende Spannung nur gering und der Strombedarf kein besonders grosser, so kann man galvanische Elemente verwenden. Für höhere Spannungen und Stromstärken müssten eine grosse Menge dieser Elektricitätserzeuger aufgestellt werden, was nicht nur viel Raum, sondern auch viel Bedienung und Kosten verursacht. In kleinen Laboratorien bietet auch einen willkommenen Ersatz für die Elemente die Thermosäule, besonders in Verbindung mit Akkumulatoren. Für alle andern Fälle aber wird man der Dynamomaschine resp. der Akkumulatoren nicht entbehren können. Es ist zwar die Anlage sehr kostspielig im Vergleich zu den andern Möglichkeiten, der Betrieb aber erweist sich in den meisten Fällen als viel billiger, trotzdem er in viel grösserem Umfang geführt werden kann.

a) Für die Laboratorien, welche als Stromquelle der galvanischen Elemente sich bedienen, kommen hauptsächlich die Bunsenelemente resp. auch die von der Firma Warmbrunn, Antlitz & Co. hergestellten Oppermann'schen Elemente in Betracht. Da aber die Bunsenelemente bei ihrer Thätigkeit der Gesundheit der Laboranten und den Einrichtungsgegenständen schädliche Gase entwickeln, so müssen sie in Abzügen untergebracht werden. Bei der Anlage solcher Abzüge ist nach bestimmten Prinzipien zu verfahren, wenn sie sich auf die Dauer als geeignet erweisen sollen. In den Abzügen muss nicht nur das Füllen, Leeren und Reinigen der Elemente ohne Belästigung der Arbeitenden vorgenommen werden können, sie sollen auch bequem und leicht zugänglich für die Bedienenden sein. Diese Bedingungen erfüllt der in Fig. 13, 14 und 15 abgebildete Abzug in einfachster Weise. Das Unterteil des Abzuges besteht zur einen Hälfte aus einem für die Aufbewahrung von Säureflaschen eingerichteten Schrank (Fig. 13), zur andern Hälfte aus einem Steintrog mit Ablaufrohr zum Zwecke der Reinigung der Elemente. Auf dem Schrankteil befindet sich eine Steinplatte zum Aufstellen der Elemente. Der Abzug ist an drei Seiten zugänglich. Von den Fenstern des-

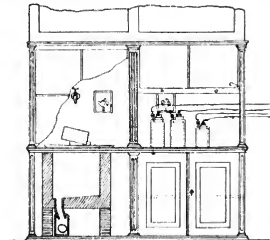


Fig. 13.

selbensind *a*, *c* und *d* (Fig. 14) in die Höhe verschiebbar, jedoch empfiehlt es sich nicht, zu diesem Zweck Schnur und Gegengewichte anzubringen, weil die Schnüre wegen der

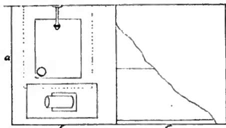


Fig. 14.

Säuredämpfe einem raschen Verderben ausgesetzt sind. Man bringt vielmehr nach einem Vorschlage Ostwald's (Zts. f. analyt. Chem.

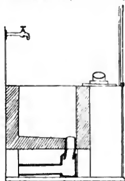


Fig. 15.

1892, p. 185) zum Zwecke des Feststellens excentrische Klinken an, muss aber die Fenster sehr leicht konstruieren, damit man sie bequem in die Höhe schieben kann. Eine der-

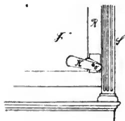


Fig. 16.

artige excentrische Klinke ist in Fig. 16 abgebildet. Die am Fensterrahmen *R* in dem Punkte *O* drehbar befestigte Klinke *K* stemmt sich beim Loslassen des Fensters, wie leicht ersichtlich, an die Leiste *S* der Gleitrinne, dadurch das Fenster festhaltend; zum Zwecke des Herunterlassens ist natürlich die Klinke an ihrem freien Ende zu heben.

Auf dem freien Raum neben dem Steintrog stellt man die Amalgamierungsvorrichtung für die Zinke auf. Diese besteht aus einem in einem Holzuntersatz schief gestellten Batterieglas, das mit einer genügenden Menge Queeksilber gefüllt ist, über dem öfters zu erneuernde Salzsäure sich befindet.

Je nach der Grösse des Abzuges bringt man 2 oder 4 Abzugsöffnungen in der Wand an, in welchen Lockflammen für guten Zug zu sorgen haben. Auch der Säureschrank ist vorteilhaft mit Abzugsöffnungen zu versehen.

Ueber dem Steintrog ist ein Wasserhahn angebracht, der selbstredend wegen der Säuredämpfe immer sehr gut lackiert werden muss.

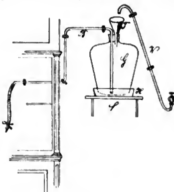


Fig. 17.

Für den Abfluss der Wässer aus dem Trog empfehlen sich nur sehr gut verkittete Thonröhren, denn Metallröhren werden nach einiger Zeit sicher durehgefressen und geben zu ärgerlicher Störung im Laboratoriumsbetrieb Veranlassung. Um jedoch in jedem Falle Reparaturen vornehmen zu können, ist es am besten, den Steintrog auf 4 Füsse zu setzen und den Abfluss an die Seite *a* zu legen, woselbst die Schrankwand abnehmbar einzurichten ist (Fig. 15).

Die Elemente werden in der für die Versuche nötigen Anzahl zusammengeschaltet auf die Steinplatte über dem Säureschrank gestellt und die Poldrähte, deren Umspinnung mit Waehs getränkt sein muss, durch eine Reihe von Löchern nach aussen geführt. Diese Drähte sollen mit verschieden farbiger Umspinnung versehen sein z. B. rot und weiss, und die gleichgefärbten Drähte immer an gleiche Polenden angelegt werden, damit

die Kontrolle, ob alles richtig eingeschaltet ist, bequemer und einfacher sich gestaltet.

Zur Füllung der Zinkabteilung der Elemente mit Schwefelsäure verwendet man zweckmässig folgende Einrichtung. Auf einem an der Wand befestigten Gestell *S* (s. Fig. 17) steht in einem Holzfuss *H* ein Glasballon *G*, der mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) gefüllt ist. In den Glasballon taucht ein Bleirohr *B* von genügender Weite (8 mm), welches in den Abzug führt und an seinem Ende einen mit Quetschhahn verschliessbaren Gummischlauch trägt. Durch Ansaugen, etwa mit einer entsprechend eingerichteten Woulff-schen Flasche wird die Rohrleitung gefüllt und nun kann in sehr bequemer Weise das Füllen der Elemente mit Schwefelsäure erfolgen. Die Bereitung der verdünnten Schwefelsäure geschieht im Ballon selbst, indem man aus der Wasserleitung *W* Wasser bis zur bestimmten Marke einfliessen lässt und die entsprechende Menge Schwefelsäure zugiebt. (Auf 20 l Wasser 1 l conc. Schwefelsäure).

b) Viel einfacher gestaltet sich die Anlage der Stromerzeugung bei Verwendung Gülcherscher Thermosäulen mit Akkumulatoren. Die ganze Kombination lässt sich auf einem Tische aufstellen (s. Fig. 18), der sich sogar in einem Gang befinden mag. Die zu den Thermosäulen von Leybolds Nachfolger in Köln gelieferten Akkumulatorenzellen haben jede eine Kapazität von 8 Ampèrestunden, 4 solcher Zellen sind in einem Kasten vereinigt, der eine sehr zweckmässige Vorrichtung für Parallel- und Hintereinanderschaltung trägt. Bei 4 Volt Spannung haben wir dann 16 Ampèrestunden zur Verfügung, was für einen Tageskonsum gerade ausreichen mag. Da aber die Ladung der Akkumulatorenbatterie mit der Thermosäule ziemliche Zeit beansprucht, so ist es gut mit 2 Batterien zu arbeiten, deren eine geladen wird, während die andere den Strom für die Elektrolysen liefert. Es lässt sich auf diese Weise ein kontinuierlicher Betrieb durchführen, der sehr bequem ist und fast gar keine Arbeit erfordert. Durch die Akkumulatoren ist zugleich die Möglichkeit gegeben, eine höhere



Fig. 18.

Spannung, als sie die Thermosäule zu liefern vermag für Elektrolysen zu verwenden, ja man kann, wenn beide Batterien geladen sind, durch Hintereinanderschalten sämtlicher Zellen derselben 16 Volt erzeugen, sodass der Elektrolysenbereich sich genügend weit erstreckt.

Die Schaltungseinrichtung für gleichzeitigen Lade- und Entladebetrieb ist in Fig. 19 skizziert. Von der Thermosäule aus sind die Poldrähte, der negative mit zwischengeschaltetem Ampèremeter zur Ladeleitung *LL* geführt. B_1 und B_2 sind die beiden Batterien, welche durch doppelpolige Umschalter A_1 A_2 sowohl mit der Ladeleitung als mit der Entladeleitung *EL* in Verbindung gesetzt werden können. Von der Entladeleitung aus führt eine Abzweigung den Strom ins Laboratorium.

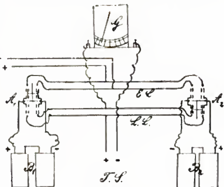


Fig. 19.

Der doppelpolige Umschalter (von der

Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft in Berlin) ist in Fig. 20 genauer zu sehen. Die Batteriepoldrähte werden an das mittlere Querstück angeschlossen, die Lade- und Entladeleitung an die obere und untere mit Schrauben versehene Ableitung, dann lässt sich durch Ein-

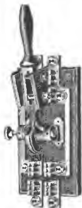


Fig. 20.

schlagen des Hebels nach oben oder unten die Schaltung der Akkumulatoren zum Laden oder zum Entladen erzielen.

Eine einfache und leicht auszuführende, hier nicht weiter angegebene Verbindung gestattet die Hintereinanderschaltung der beiden Batterien, selbstverständlich sind bei dieser Schaltung die Umschalterhebel ausgeschaltet zu halten.

c) Bei Verwendung der Umbreit & Matthesschen Cupronelemente ist die Anordnung sehr einfach; die Elemente finden ihren Standort auf einem Tisch oder Wandbort, sie sind nur nach der verlangten Leistung entsprechend zu schalten und werden bis zur Erschöpfung zur Stromlieferung verwendet. Die Regenerierung des Elementes ist sehr einfach und die damit verbundene Arbeit kann kaum in Betracht kommen.

d) Es liegt in der Natur der Sache, dass die Anlage umständlicher und kostspieliger wird, wenn wir zur Stromerzeugung Dynamomaschinen verwenden, welche entweder direkt oder erst auf Akkumulatoren arbeiten sollen. Die Dynamomaschine bedarf zu ihrem Antrieb eines Kraftmotors, sei es nun ein Dampf-, Gas-, Wasser- oder Elektromotor. Für kleinere Einrichtungen genügt ein zweipferdiger Motor, derselbe liefert dann immerhin noch 1000 Watt an der Dynamomaschine. Sollen jedoch z. B. Schmelzversuche im elektrischen Lichtbogen ausgeführt werden, womit in jüngster Zeit eine grosse Reihe wichtiger Erfindungen gemacht wurde, so genügt eine derartige Maschine nicht, wir müssen dann vielmehr mindestens 8—10 Pferdekräfte zur Verfügung haben.

Die Dynamomaschine selbst muss nun von entsprechender Konstruktion sein, so wie es eben die zu befriedigenden Bedürfnisse verlangen. In vielen Fällen genügen für elektrochemische Laboratorien Ströme bis zu 10 Volt Spannung, man wird sich also eine Maschine anzuschaffen haben, die für diese Spannung gebaut ist und eine Stromstärke hierbei zu liefern vermag, dass damit der voraussichtliche Konsum gedeckt werden kann. Soll aber das Laboratorium auch weitgehenden Ansprüchen genügen, dann müssen Ströme von 60 Volt und noch mehr erzeugt werden können. Die Variationen in den zur Ausführung verschiedener Versuche nötigen Spannungen sind also derart verschieden, dass eine Dynamomaschine von gewöhnlicher Konstruktion nicht besonders günstig arbeiten würde, in solchen Fällen bieten sich den elektrochemischen Laboratorien die von der Elektrotechnik bereitwilligst zur Verfügung gestellten Maschinen mit 2 Kommutatoren an, welche durch die Parallel- oder Hintereinanderschaltung der zwei Ankerwicklungen die Erzeugung der verschiedensten Ströme gestatten. Ein Vorzug dieser Maschinen ist, dass sich mit denselben bei geringer Spannung auch eine hohe Stromstärke erreichen lässt. Man sieht daraus, dass es äusserst wichtig ist, bei Anschaffung einer Dynamomaschine mit aller Überlegung vorzugehen.

Will man aber die Stromlieferung Akkumulatoren anvertrauen, so ist die Sache natürlich wieder einfacher, es wird in gewöhnlichen Fällen genügen, eine Maschine aufzustellen, die sämtliche Akkumulatoren in Hintereinanderschaltung zu laden gestattet. Nach vollzogener Ladung kann dann die Batterie, entsprechend geschaltet, nicht nur jede gewünschte niedriger liegende Spannung, sondern bis zu einer gewissen Grenze auch beliebig hohe Stromstärken liefern.

Die Maschinenanlage ist je nach der Wahl des Betriebsmittels eine verschiedene und erfordert demgemäss auch verschiedene Aufwendungen. Eine Dampfmaschine wird immer im Erdgeschoss oder im Keller unterzubringen sein, schon wegen des notwendigen Kessels, und daneben wird man auch die Dynamomaschine aufzustellen haben, weil zur Bedienung immerhin ein Maschinist notwendig sein wird. Bei einem Gas- oder Elektromotor lässt sich die Aufstellung in nächster Nähe der Verwendungsstelle vornehmen und besonders im Falle eines Elektromotors erspart man sich einen Maschinisten, denn der Betrieb vermittelst eines solchen ist so ein-

fach, dass die Praktikanten denselben neben ihren Arbeiten mit Leichtigkeit beaufsichtigen können. Solche Elektromotoren empfehlen sich immer dort, wo Beleuchtungsstrom zur Verfügung steht. Ist derselbe Wechselstrom, so wäre ja eo ipso eine direkte Verwendung desselben ausgeschlossen, aber auch bei Gleichstrom wäre die direkte Benützung unökonomisch, da seine Spannung in den meisten Fällen viel höher liegt, als es die elektrochemischen Versuche verlangen. Die in solchen Fällen zur Herabminderung der Spannung notwendigen Widerstandsapparate würden oft schon allein die Kosten eines Elektromotors mit Dynamomaschine oder eines in einer Maschine vereinigten Gleichstromumwandlers übersteigen, der Betrieb aber käme viel geführt wird. Der Kommutator ist derartig eingerichtet, dass durch daraufschleifende Bürstenpaare nur die oberen Teile der Stromkurve des Wechselstroms abgenommen werden, die eben die der Akkumulatorenbatterie entsprechende Spannung haben. Dadurch wird verhütet, dass eine Entladung des Akkumulators rückwärts in den Gleichrichter eintritt. Die weiteren Details dieser Pollak'schen Gleichrichter können hier nicht gegeben werden, es ist jedoch beabsichtigt in einem speziellen Aufsatze diese wichtige Erfindung genauer zu besprechen.

Gerade diese Verwendung der von Elektricitätswerken erzeugten Ströme erscheint uns als die einfachste und beste Lösung des Problems der Stromlieferung für elektro-

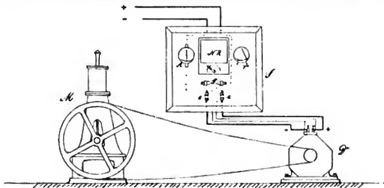


Fig. 21.

teurer, da es bei niedrigen Spannungen oft erwünscht ist, grosse Stromstärken zu verwenden, wodurch natürlich der Kraftverbrauch ganz unverhältnismässig erhöht wird. Aber auch ohne Maschine lässt sich eine zu Beleuchtungszwecken dienende Gleichstromanlage für elektrochemische Zwecke ausnützen, man braucht nur so viel Akkumulatoren aufzustellen, als sich mit der vorhandenen Spannung noch laden lassen, und kann dann die geladenen Akkumulatoren in entsprechender Schaltung zur Verwendung bringen. Ja selbst bei Wechselstromanlagen ist eine Ladung von Akkumulatoren möglich. Pollak hat zur Ladung von Akkumulatoren vermittelst Wechselstrom einen äusserst ingeniösen Apparat konstruiert, der die Gleichrichtung des in der Centrale erzeugten Wechselstroms vornimmt. Die Einrichtung ist so getroffen, dass einem besondern Kommutator, der durch einen synchron mit der Erzeugerdynamo laufenden kleinen Wechselstrommotor in Umdrehung gesetzt wird, der auf die nötige Spannung herabtransformierte Strom der Leitung zu- chemische Laboratorien, weil dadurch ein bequemer Betrieb ohne Verwendung teurer und steter Ueberwachung bedürfender Maschinen ermöglicht wird. Ueber einige andere Vorschläge, den Strom der Elektricitätswerke nach Einschaltung spezieller Vorrichtungen direkt für die Elektrolysen zu verwenden, sollen am Schlusse dieses Kapitels noch weitere Mitteilungen gebracht werden.

Wenn wir eine Anlage für direkten Maschinenbetrieb einrichten wollen, der zu vielen Versuchen ja nicht zu entbehren ist, besonders wenn grosse Kraftleistungen erforderlich sind, so ist nur für die richtige Grösse und Leistung der Maschine zu sorgen. Die Montage und weitere Einrichtung dieser Kraftstation ist Sache des elektrotechnischen, Geschäfts welches die Ausführung übernimmt, sie wird nach dem gewöhnlichen Schema elektrotechnischer Anlagen ausgeführt. In Fig. 21 ist eine Skizze einer solchen Anlage gegeben. *M* stellt den betreffenden Motor, z. B. einen Gasmotor vor, der vermittelst Riemenübertragung die Dynamomaschine *D* treibt. Die beiden Pol-

drähte der Dynamomaschine, sowie die Drähte für den Nebenschlussregulator führen zu einem Schaltbrett *S*, auf welchem die Einschaltvorrichtungen *ee*, eine Bleisicherung *s*, das zur Strommessung nötige Ampèremeter *A* und Voltmeter *V*, sowie der Nebenschlussregulator *NR* montiert sind. Vom Schaltbrett aus geht dann die Leitung zum Arbeitsraum, woselbst in den im nächsten Kapitel zu besprechenden Einschaltungsvorrichtungen Vorsorge für eine Teilung der Stromspannung getroffen werden muss, sobald der Maschinenstrom eine Reihe der verschiedensten Elektrolysen auszuführen gestatten soll.

ZUR FRAGE DER BELEUCHTUNG MITTELS ACETYLEN.

(Aus dem elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.)

Von *Dr. Fritz Krüger.*

In einer früheren Abhandlung*) wies ich bereits darauf hin, dass das Acetylen ein ausgezeichnetes Material sei für Erhellung und Beleuchtung dunkler Räume. Zugleich deutete ich die Schwierigkeiten an, welche der allgemeinen Einführung dieser Beleuchtungsart zur Zeit noch entgegenstehen. Damit zeigte ich auch die Wege, auf welchen man schliesslich zum Ziele kommen könnte.

Das äusserst starke Russen verhindert die Benutzung der gewöhnlichen Gasbrenner, sobald es sich darum handelt, ausschliesslich Acetylen zu verbrennen; man muss deshalb besondere Lampen konstruieren oder ein Gasgemenge zur Verbrennung bringen. Falls es sich um Neuanlagen handelt, wird man ohne grosse Bedenken zu neuen Brennern greifen, wenn deren Kostenpunkt nicht zurückschreckt und die Vorteile der neuen Beleuchtung illusorisch macht. Nun sind aber bereits ungeheure Summen in den Anlagen für Gasbeleuchtung angelegt und das Bestreben wird zunächst dahin gerichtet sein, die bestehenden Anlagen für die Acetylenbeleuchtung nutzbar zu machen, sobald sich herausstellt, dass diese der alten überlegen ist. Hier kommt nur der zweite vorgeschlagene Weg, die Verwendung von Gasgemischen in Frage, wenn nicht grosse Werte verloren gegeben werden sollen. Zunächst wird man, wie bereits früher vorgeschlagen, die Leuchtkraft des Gases selbst zu verstärken suchen, indem man diesem Acetylen beimischt. Die hierbei erzielten Resultate sind vielversprechend und gelingt es mit Leichtigkeit, die Leuchtkraft des Gases auf das Doppelte und höher zu steigern. Zu berücksichtigen ist allerdings, dass man durch Karburieren mit Benzol den gleichen Erfolg erzielen kann, aber dieses ist leicht kondensierbar und scheidet sich bei der Winterkälte in den Rohrleitungen mit dem Theer und dem Wasser wieder ab. Es wird dann also der beabsichtigte Zweck nicht erreicht werden, während ein solcher Misserfolg beim Acetylen durchaus nicht zu befürchten ist. In der gesammten Gasanlage braucht dann absolut nichts geändert werden. Als weitere brennbare Gase kämen noch in Betracht Wassergas, Kohlenoxyd und Wasserstoff, welchen man durch Acetylen genügende Leuchtkraft verleihen könnte, doch bleibt hier die Gefahr der ungeheuren Explosibilität bestehen. Am meisten versprechend wäre vielleicht noch das Wassergas, weil dieses ohne bedeutende Betriebsänderung in den Gasanstalten billig und in genügender Menge erzeugt werden könnte. Dagegen erscheint eine technische Verwertung der andern Gasgemenge im allgemeinen als ausgeschlossen.

Ausser den erwähnten brennbaren Gasen kann man das Acetylen auch mit solchen mischen, welche selbst an der Luft nicht verbrennen, besonders mit Kohlensäure, Rauchgasen oder mit Luft, welche — zur Vermeidung der Explosionsgefahr — vorher von Sauerstoff befreit wurde. In solchen Mischungen bietet das Acetylen dem Sauerstoff der Luft gewissermassen eine grössere Oberfläche dar und es lässt sich daher annehmen, dass bei richtigem Mischungsverhältnis eine vollständige Verbrennung erzielt und das lästige Russen der Flamme vollständig vermieden wird. Am leichtesten zugänglich ist im Laboratorium die Kohlensäure.

Schon bei meinen ersten Versuchen der Acetylenbeleuchtung füllte ich die Entwicklungsapparate mit Kohlensäure, um einer sonst zu befürchtenden Explosion vorzubeugen. Beim Anzünden der Lampen beobachtete ich nun, dass dieselben sofort mit heller Flamme brannten, obgleich dem Acetylen reichlich Kohlensäure beigemischt war. Hierdurch fühlte ich mich veranlasst, weitere Untersuchungen in dieser Richtung anzustellen. Ich leitete in eine dreihalsige Woulff'sche Flasche Kohlensäure und Acetylen, auf den dritten Tubus setzte ich einen gewöhnlichen Schnittbrenner. Durch Regulierung des Kohlensäurezuflusses hatte ich es nun vollständig in der Hand, die Flamme vom starken Russen

*) Diese Zeitschr. II, 32.

bis zum fast vollständigen Blaubrennen und Nichtleuchten zu variieren. Bei richtiger Einstellung brannte dieselbe mit blendender Helligkeit und zeichnete sie sich namentlich dadurch aus, dass der nichtleuchtende Kern sehr klein und hellblau gefärbt war, im Gegensatz zum Leuchtgase, welches bekanntlich einen grossen dunklen Kern zeigt. Auch das Acetylen, in der Regenerativlampe verbrannt, hat einen — allerdings kleinen — dunklen Kern. Zur Feststellung des richtigen Mischungsverhältnisses füllte ich die beiden Gase in graduierte Gasometer und leitete sie durch ein Gabelrohr direkt zum Brenner. Letzterer war ein sogenannter Strassen-Schnittbrenner (Braybrenner), der unter normalen Verhältnissen eine Leuchtkraft von 30 Hefnerkerzen bei einem Verbrauch von 400 l Leuchtgas in der Stunde ergab. Als günstigste Mischung zeigte sich die von fast genau gleichen Voluminis Acetylen und Kohlensäure und zwar bei jeder untersuchten Flammengrösse. Die Beleuchtung war, gegenüber der gewöhnlichen Gasbeleuchtung, auch insofern ausgezeichnet, als die Flamme auch bei kleiner Hahnstellung normal und ohne zu flackern brannte. Gemessen wurde nun die Lichtstärke verschieden grosser Flammen desselben Brenners und dabei solche von 30—94 Hefnerkerzen gefunden. Der Acetylen-, und also auch der Kohlensäureverbrauch stellte sich für die Lichteinheit auf ungefähr 1,5 l.

Die photometrischen Messungen wurden durch Herrn Professor Wedding ausgeführt und sage ich ihm für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir zu teil werden liess, meinen besten Dank.

Es ergiebt sich aus den gewonnenen Resultaten, dass der Acetylenverbrauch durch Beimischung der Kohlensäure erheblich grösser wird, als wenn man Acetylen im Regenerativbrenner oder nach Zumischung der notwendigen Luftmenge im Schnittbrenner verbrennt. Der Regenerativbrenner hat für die Lichteinheit einen Konsum von ungefähr 0,5 Liter Acetylen, bei der Mischung mit Luft entspricht 1 Liter auch einer Kerzenstärke, bei obigen Versuchen wurden, um gleiche Helligkeit zu erzielen, 1,5 Liter verbraucht. Hierzu würde noch der Preis der Kohlensäure kommen, wenn es gilt, eine Kostenrechnung für diese Beleuchtungsart aufzumachen. Es dürfte sich also eine allgemeine Anwendung derselben vorläufig von selbst verbieten. Gelingt es aber, das Acetylen zu einem Preise herzustellen, welcher die Beleuchtung nicht wesentlich teurer erscheinen lässt, als mittels Gas, so dürfte sich doch bald eine Konkurrenz für letzteres fühlbar machen und würde da auch sicher die Mischung mit Kohlensäure eine Rolle spielen. Beide Gase sind im komprimierten Zustande im Handel zu haben: eine Beleuchtungsanlage ist daraus kurzer Hand fertig zu stellen; Gasanstalt, Gasometer fallen ganz weg, man verbindet nur die beiden Stahlflaschen mit der Rohrleitung und man hat sofort die denkbar schönste Beleuchtung. Durch den Zusatz der Kohlensäure wird die Explosionsgefahr erheblich gemindert, ausserdem brauchen keine besonderen Lampen erfunden werden, jeder Brenner ist für die neue Gasbeleuchtung geeignet, nur der Zufluss der Kohlensäure wird nach Bedarf eingestellt. Empfehlenswert sind derartige Anlagen vielleicht schon jetzt für kleinere Ortschaften oder abseits liegende Gebäude und Etablissements, in denen für kürzere Zeit eine grosse Helligkeit erwünscht ist, und die selbst eine besondere Gasanlage wegen zu geringen Bedarfs nicht rentabel erscheinen lassen, z. B. bei kleinen Bahnhöfen, bei einzeln liegenden Restaurants, Fabriken, Gutshöfen u. s. w.

Ob und inwieweit andere Gasgemische grössere Vorteile bieten und ob dieselben auch zum Betriebe von Gasmaschinen geeignet sind, müssen weitere Versuche zeigen.

REFERATE.

Direkte Erzeugung von Elektrizität mittelst Wasserstoff. H. H. Dow. (Electrical World. 1895. 23. 652).

Die jüngsten Veröffentlichungen in der Electrical World*) über diesen Gegenstand veranlassen den Verfasser zu folgenden Mitteilungen bezüglich der Oxydation des Wasserstoffes in einer von ihm konstruierten Luft-Batterie.

Die Zelle enthält keine Depolarisationsmasse; die Polarisation wird lediglich durch die Oxydation des entstehenden Wasserstoffes mit Hilfe der Luft verhindert. Die Zelle besteht aus Zink- und Kohleelektroden in einer gesättigten Lösung von Calciumbromid. Die verwendete Kohle ist sehr porös und enthält infolge dieser Porösität stets Teile des Elektrolyten in ihren Poren; die äussere Oberfläche derselben ist in ausgedehntem Masse der Luft ausgesetzt. Die an der Zink-Elektrode vor sich gehende Reaktion lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:


$$Zn + CaBr_2 + 2H_2O = ZnBr_2 + Ca(OH)_2 + H_2.$$

Bromzink und Calciumhydroxyd wirken ihrerseits wieder unter Bildung von Zinkhydroxyd und Regenerierung des Calciumbromides auf einander:


$$ZnBr_2 + Ca(OH)_2 = Zn(OH)_2 + CaBr_2.$$

*) Siehe diese Zeitschrift, II. 4 86.

Es kann demnach der bei der Energieentwicklung an der Zinkelektrode in Betracht kommende Vorgang durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:


$$Zn + 2H_2O = Zn(OH)_2 + H_2.$$

Dieser H_2 würde sich bei geschlossenem Strome an der Kohlenelektrode ansammeln und die Zelle polarisieren, wenn er nicht oxydiert würde.

Der an der Kohlenelektrode sich abspielende Vorgang besteht in einer einfachen Oxydation des Wasserstoffes unter Bildung von Wasser.

Es lassen sich daher die Ausgangs- und Endprodukte in folgende Gleichung zusammenfassen:


$$Zn + O + H_2O = Zn(OH)_2.$$

Durch die Bildung des Wassers und Zinkhydrates würden 82,68 Wärmeeinheiten entwickelt werden, welche in diesem Falle fast genau 1,8 Volt entsprechen würden, wenn die gesamte Energie in Elektrizität umgewandelt würde. Ohne den Zutritt der Luft würden in derselben Batterie entsprechend der Gleichung:


$$Zn + 2H_2O = Zn(OH_2 + H_2.$$

nur 0,3 Volt erzeugt werden. Der Unterschied von 1,5 Volt wird einzig durch die Oxydation des Wasserstoffes hervorgebracht.

Die thatsächlich gemessene Spannung in diesen Zellen betrug 1,32 Volt oder 1,02 Volt mehr, als ohne Luftzutritt.

Demnach würden in diesem Falle $\frac{102}{180}$ oder ungefähr 57 Prozente der gesamten Energie des Wasserstoffes in Elektrizität umgewandelt.

Dieses Resultat, welches der fünffachen Wirksamkeit unserer besten Dampfmaschinen gleichkommt, scheint auf den ersten Blick sehr auffällig; es würde aber in diesem Falle Wasserstoff im Entstehungszustande oxydiert, während bei Maschinen freier Wasserstoff verbrannt wird.

Ein Versuch mit einer ähnlichen Zelle, welche zwei Kohlenelektroden enthielt und ganz von Wasserstoff und Luft zur Erzeugung ihres Stromes abhing, gab eine E. M. K. von weniger als $^1/_{10}$ Volt.

A.

Ein neuer elektrischer Blei-Akkumulator. (Austria-Akkumulator). (Zeitschr. f. Elektrot. Wien. 1895. 13. 370.)

Dieser Akkumulator zeigt derartig interessante Verhältnisse, insbesondere in Bezug auf seine Kapazität pro 1 Kilogramm Plattengewicht, ferner in Bezug auf seine Entladung u. s. w., dass wir nachfolgend das Gutachten der physikalisch-technischen Reichsanstalt (Abs. II. datiert v. 31. Mai 1895, unterzeichnet Hagen) über denselben wiedergeben:

„Die Firma A. Kuhnt & R. Deissler, Patent- und technisch-juristisches Bureau, Berlin C., Alexanderstrasse 38, sandte am 27. April 1895 einen Bleiakkumulator zur Prüfung seiner Kapazität ein.

Der Akkumulator war nach Angabe der Einsender von der Austria-Akkumulatoren-Gesellschaft M. Engl & Co. in Wien hergestellt und bestand aus 6 negativen und 5 positiven Platten von 20 cm Höhe, 16 cm Breite und 6 mm Dicke.

Die Platten waren in ein allseitig verschlossenes, durchsichtiges Celluloid-Gefäss eingesetzt, aus welchem sie sich ohne Zerstörung des letzteren nicht herausnehmen liessen. Das Gefäss hatte 25 cm Höhe, 13 cm Breite und 17 cm Länge und wog mit Platten und Säure 14,5 kg.

Der Akkumulator war in geladenem Zustand eingeliefert worden. Es wurden daher ohne weitere Vorbehandlung (siehe untenstehende Tabelle) Entladungen vorgenommen.

Die Entladungs-Kapazität betrug demnach im Mittel 267,6 Ampèrestunden, also 18,4 Ampèrestunden für 1 kg Gesamtgewicht der vorliegenden Zelle.

Das Gewicht der Platten war nach Angabe der Einsender 10,1 kg. Die Kapazität für 1 kg Plattengewicht würde hiernach 26,7 Ampèrestunden betragen.

Das Aussehen der Platten war nach Beendigung obiger Versuche ein vollständig normales.

Auf Wunsch des Einsenders wurden hierauf noch eine Anzahl von Versuchen angestellt, welche das Verhalten des Akkumulators bei aussergewöhnlicher Beanspruchung zeigen sollten.

Nach Beendigung der Ladung am 14. Mai wurde der Akkumulator zunächst noch 5 Stunden lang mit einer Stromstärke von 50 Ampère überladen.

Die Temperatur der Zelle stieg dabei auf 40—45° C. Am 15. Mai wurden dem Akkumulator viermal je eine Minute lang fünfhundert Ampère und 1,5 Stunden lang 100 Ampère entnommen und schliesslich wurde er bei gleichbleibendem äusseren Widerstand mit einer von 100 Ampère bis auf 30 Ampère sinkenden Stromstärke bis zu einer Klemmenspannung von 0,3 Volt entladen. Die bei diesen Entladungen im Ganzen gelieferte Elektrizitätsmenge betrug etwa 240 Ampèrestunden.

Datum	Stromstärke	Endspannung bei der		Elektrizitätsmenge
		Entladung	Ladung	
29. u. 30. April und 1. Mai	15·0 Ampère	1·80 Volt	—	**246·5** Ampèrestunden
1.— 2. Mai	13 „	—	2·58 Volt	364 „
6.— 7. „	13 „	1·80 Volt	—	**284** „
7.— 8. „	13 „	—	2·50 Volt	285 „
8.— 9. „	13 „	1·80 Volt	—	**270** „
9.—10. „	13 „	—	2.50 Volt	285 „
10.—11. „	13 „	1·80 Volt	—	**270** „
13.—14. „	15 „	—	2.58 Volt	300 „

Am 16. bis 18. Mai wurden dem Akkumulator mit 13 Ampère etwa 600 Ampèrestunden zugeführt. Eine mit Unterbrechungen am 20. bis 24. Mai vorgenommene normale Entladung mit 13,0 Ampère ergab nach diesen Überanstrengungen wieder eine Kapazität von 272,0 Ampèrestunden.

Die Platten zeigten sich nach Abschluss dieser Versuche noch vollkommen gerade, nur an einer negativen Platte war eine Aufbeulung von 15 mm Durchmesser entstanden. Von der Füllmasse der Platten war nichts herabgefallen". F.

Die Verunreinigungen des Handels-Aluminiums. H. Moissan. (The Electrical Review 1895. 918. 795. n. Compt. rend.)

Die gewöhnlichen Verunreinigungen dieses Metalles sind Eisen, welches direkt von den zur Herstellung verwendeten Rohmaterialien und von den Elektroden herrührt, und Silicium, welches teilweise von den Elektroden und dem Schmelztiegel, hauptsächlich aber von der Thonerde herrührt. Soweit Verfasser beurteilen kann, übt die Anwesenheit von Silicium — wenigstens in vielen Fällen — keinen schädlichen Einfluss; dasselbe kann zum Teile durch erneutes Schmelzen des Metalles unter einer Schichte eines Alkalifluorides entfernt werden. Neben Eisen und Silicium enthält Handels-Aluminium eine kleine Menge Stickstoff, welcher in Form von Ammoniak entweicht, wenn das Metall in Kaliumhydroxyd gelöst wird; ebenso enthält es geringe Mengen Kohlenstoff, welcher als dunkelgefärbter, amorpher, vollkommen graphitfreier Rückstand hinterbleibt, wenn das Metall in gasförmigen, sauerstofffreien Chlorwasserstoff- oder Jodwasserstoffgase erhitzt und der graue Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure behandelt wird. Der Stickstoff ist wahrscheinlich in Form von Stickstoff-Aluminium vorhanden; er vermindert unbedeutend die Bruchfestigkeit des Metalles, ebenso die Dehnbarkeit und die Elastizitätsgrenze. Der Kohlenstoff hat einen viel sichtbareren Einfluss in der Verminderung sowohl der Bruchfestigkeit, als auch der Dehnbarkeit. Handels-Aluminium enthält ferner minimale Spuren Thonerde, und manchmal kleine Krystalle von Bor-Kohlenstoff. A.

Elektrolytische Kondensatoren. Sheldon, Leitch u. Shaw. (Electrical Review 1895. 918. 801 n. Physical Review).

Es ist lange bekannt, dass eine elektrolytische Zelle als Kondensator von grosser Kapazität wirkt, bis zu jenem Punkte, wo die äussere E. M. K. über die gegenwirkende E. M. K. der Polarisation wächst. Varley hat 1860 zuerst vorgeschlagen, diese Eigenschaft der elektrolytischen Zelle zu benutzen, und es wurden auch mannigfache dahingehende Versuche angestellt.

Die von den Verfassern bei ihren Untersuchungen benutzten Zellen bestanden aus Platin- oder Quecksilberelektroden in verdünnter Schwefelsäure. Es zeigte sich, dass es fast unmöglich war, solche Zellen selbst durch tagelangen Kurzschluss neutral zu machen und es wurde deshalb bei den Versuchen eine „Methode der Umkehrung" eingeschlagen. Eine E. M. K. wurde eine gewisse Zeit lang auf die Zelle einwirken lassen und dann wurde mittelst eines Umschalters die Polarität der einwirkenden E. M. K. gewechselt. Der Ausschlag des Galvanometers gab die Elektrizitätsmenge an, welche nötig war, um die Zelle von einer gegebenen Spannung bis auf Null zu depolarisieren, ferner diejenige Menge, welche nötig war, um dieselbe in umgekehrter Richtung zur selben Spannung zu polarisieren. Die Kapazität bei dieser Spannung wurde erhalten durch Teilung der halben Menge durch die Spannung.

Der elektrolytische Kondensator unterscheidet sich dadurch von dem gewöhnlichen elektrostatischen Kondensator, dass seine Kapazität nicht für alle Spannungen konstant ist. Für sehr kleine eingeführte E. M. K. hat die Kapazität einen bestimmten Wert, welcher von Blondot die „Anfangskapazität" benannt wurde. Wenn aber die eingeführte E. M. K. die E. M. K. der Polarisation überschreitet, fliesst ein Strom und die Kapazität wird unbestimmt;, der Kondensator verwandelt sich in der That in einen Akkumulator. Der Betrag aus einigen Bestimmungen dieses Maximums der E. M. K. war 262 Volts für Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure.

Es zeigte sich, dass die Beträge der anfänglichen Kapazität für den Quadratcentimeter Elektrodenoberfläche bei verschiedenen Platinsorten innerhalb weiter Grenzen schwanken. Aus einer von dem Verfasser mitgeteilten Formel geht hervor, dass diese Kapazität bei ihren Versuchen von 87 bis 328 Mikrofarads pro cm^2 Elektrodenoberfläche schwankte. Es ergab sich ferner, dass die Kapazität um 4 Prozent für jeden Grad Temperatursteigerung in der Nähe von 18^0 wuchs; der Grad der Konzentration der Elektrolyten hatte wenig Einfluss auf die Kapazität.

Die enorme Kapazität dieser elektrolytischen Kondensatoren würde ihre Verwendung in der Praxis nahe legen, wenn nicht einige Eigenschaften nachteilig wären. Die geringe Spannung, welche eine einzelne Zelle zu ertragen imstande ist, würde bei hochgespannten Strömen die Verwendung einer grossen Anzahl solcher Zellen nötig machen und die grossen Schwankungen der Kapazität mit der Temperatur wären ebenfalls nachteilig. Der grösste Nachteil jedoch ist der grosse Energieverlust, welcher bei raschem Laden und Entladen Platz greift. Das Verhältnis der vom Kondensator zurückgegebenen Energie ist sehr klein, in einem von dem Verfasser in einem Diagramme dargestellten Falle scheint es ungefähr ein Sechstel zu sein. Hopkinson hat bei seinen Versuchen ähnliche Resultate erhalten. A.

Elektrisches Schweissen und Löten. F. C. Mertens. (Vortrag a. d. Hauptversammlung des Bergischen Fabrikanten-Vereins.) (Der Elektrotechniker 1895. 2. 30.)

Die einzige Benutzung der Wärmeform, welche Bedeutung für die Technik gewonnen hat, ist die Anwendung der Elektrizität zum Schweissen und Löten der Metalle. Es giebt bis heute nur vier prinzipiell verschiedene und genau präzisierte Verfahren, welche auf der Verwendung der Elektrizität beruhen. Es sind dies

das elektrische Schweissverfahren von Elihu Thomson, von Nicol. v. Benardos, von Dr. H. Zerener und von Lagrange & Hoho.

Dem Professor E. Thomson gebührt die Ehre, der Erste gewesen zu sein, welcher die Brauchbarkeit der Elektrizität für Schweisszwecke erkannte. Es beruht das Thomson'sche Verfahren auf der direkten Umsetzung der Elektrizität in Wärme, hervorgerufen durch „Kurzschluss". Sollen zwei Rundeisenstäbe zusammengeschweisst werden, so werden die beiden Eisenstäbe in den Stromkreis eingeschaltet und zwar wird jedes Stück mit einem Pol der Dynamomaschine verbunden. Nunmehr werden beide Stücke einander so nahe gebracht, dass sich ihre Enden berühren; dadurch wird der Strom kurz geschlossen und erhitzt infolge dessen die Stäbe an ihren Berührungsflächen so lange, bis das Metall weich und knetbar wird, d. h. bis es Schweisstemperatur erreicht hat. Auf beide Eisenstäbe wird nunmehr ein mechanischer Druck ausgeübt, der sie innig miteinander vereinigt. Die ganze Schweissung währt nur einige Sekunden. Da an der Schweissstelle die Wärme allein auftreten soll, muss sie auch den grössten Widerstand im Stromkreise haben; es müssen also die übrigen Teile gute Leiter sein, möglichst grossen Querschnitt haben, namentlich die Klammern, welche die Arbeitsstücke halten. Der Widerstand des Stromkreises, ausser den Arbeitsstücken, muss also ein kleiner sein, im Verhältnis zu jenem der Schweissstelle. Dieses Verfahren verlangt eine Erzeugung von ausserordentlich starken Strömen, Tausende von Ampères, bei ganz niedriger Spannung, 1—4 Volt. Um zwei Eisenstäbe von ca. 30 mm Querschnitt zusammenschweissen zu können, sind ca. 25000 Ampère erforderlich. Bei Bearbeitung von Körpern mit bestimmtem Querschnitt mag das Thomson'sche Verfahren ja ganz gut sein, sowie aber grössere Flächenbearbeitung in Betracht kommt, wird die Sache zu kostspielig, denn der Stromverbrauch steigt sehr stark. In Amerika sind Apparate konstruiert worden, die mit 100000 Ampère arbeiten. Gleichströme kann man bei diesen Verfahren gar nicht verwenden, man nimmt Wechselströme, die durch Transformation auf jede beliebige Stärke gebracht werden.

Das Benardos'sche Schweiss- oder besser Schmelzverfahren benutzt nicht den direkt in Wärme umgesetzten elektrischen Strom, sondern den in einem elektrischen Stromkreis erzeugten Lichtbogen. Das Verfahren besteht hauptsächlich darin, dass die zu schweissenden Metallstücke aneinandergeführt und mit dem positiven Pol einer Dynamomaschine verbunden werden, während der negative Pol in einem Kohlenstift endet, der, in einer Zange gehalten, den beiden Arbeitsstücken genähert wird und dadurch den Lichtbogen herstellt. In der von letzterem erzeugten Hitze werden die Metallstücke ins Schmelzen gebracht und so vereinigt. Dieses Verfahren hat sich bislang nur für rohe Arbeiten, wie die Herstellung eiserner Fässer etc., geeignet; es hat den einen, wie es scheint, unheilbaren Fehler, dass die Wärmewirkung nur sehr schwierig reguliert werden kann und infolge dessen die zusammen zu schmelzenden Arbeitsstücke leicht verbrennen, denn die Temperatur im Lichtbogen beträgt 3—4000°; an ein langsames Erwärmen ist gar nicht zu denken, sowie der Lichtbogen entsteht, ist auch das Eisen vom festen in den flüssigen Zustand übergeführt, es schmilzt sofort wie Wachs.

Um für die verschiedenen Arbeitsstücke die Stromstärke und Spannung etwas regulieren zu können, hat man in den Werkstätten, die nach dem Benardos'schen Verfahren arbeiten, eine besondere Einrichtung getroffen. Die Elektrizität wird nämlich in einer grossen Akkumulatoren-Batterie aufgesammelt. Durch zweckmässige Schaltvorrichtungen kann man nun eine beliebige Anzahl von Akkumulatoren an der betreffenden Schweissstelle verwenden und so den Stromverbrauch etwas regeln, die Regulierung richtet sich immer nach der Stärke der zu verbindenden Bleche.

Jede beliebige Akkumulatorengattung kann man natürlich nicht für Schweisszwecke gebrauchen, weil die Ladung und Entladung meist mit hohen Stromstärken erfolgt. Der elektrolytische Vorgang, auf dem ja die Wirksamkeit der Akkumulatoren beruht, muss sich mit grosser Geschwindigkeit vollziehen können, ohne dass Schaden an den Apparaten verursacht wird.

Benardos hat dies bei seinen Akkumulatoren dadurch erreicht, dass er in einem kräftigen Bleirahmen abwechselnd schräg nach oben gewellte und einfach glatte Streifen in grosser Zahl einlötete. Jeder Akkumulator besteht aus 9 Platten, 4 positiven und 5 negativen. In dem Schwelmer Werk sind etwa 1700 Akkumulatoren in Betrieb.

Der Kraftbetrieb einer Benardos'schen Schmelzwerkstatt beträgt bei 4 bis 5 Arbeitsstellen ca. 100 HP. Das Schweissen von 3 bis 4 mm starken Blechen erfordert ca. 300 Ampère bei ca. 60 Volt.

Dem Benardos'schen Verfahren wird ferner der Vorwurf gemacht, dass man in Unkenntnis sei über die Güte der Vereinigung und namentlich über die Veränderung der Struktur der Metalle. Es ist ja selbstverständlich, dass das im Lichtbogen bei 3 bis 4000° so plötzlich geschmolzene Metall sich verändert haben muss, es wird krystallinisch, sehr leicht porös und hart. Auch dieses Verfahren ist in der Anlage sowohl als im Betriebe ein sehr theueres.

Verf. kommt nun zu dem vierten, im Eingange erwähnten Verfahren, dem von Lagrange & Hoho, welches jünger als das von Dr. Zerener, doch besser gleich hier besprochen wird. Auch bei dem Verfahren von Lagrange & Hoho ist, wie bei dem Thomson'schen, ein hoher, dem Strome entgegengesetzter Widerstand der Grund der Temperatur-Erhöhung. Der Widerstand wird hervorgerufen durch eine Wasserstoff-Atmosphäre, welche sich in einem angesäuerten Wasserbade, in welches der zu bearbeitende Metallkörper gebracht werden muss, zwischen einer Elektrode und dem Werkstück bildet.

Ausführliche Mitteilungen über dieses Verfahren brachten wir schon in dieser Zeitschrift Jahrgang I, S. 77 und 84, worauf wir an dieser Stelle hinweisen.

Die drei bis jetzt besprochenen elektrischen Schweissverfahren zeigen wie Vortragender ausführt, gemeinsam den Fehler grossen Stromverbrauchs.

Das vierte elektrische Schweiss- und Lötverfahren krankt nicht an dem gemeinschaftlichen Fehler der vorgenannten Verfahren, dem grossen Stromverbrauch. Bei diesem Verfahren wird, wie bei dem Benardos'schen, ebenfalls der in einem Stromkreis erzeugte Lichtbogen zur Metallbearbeitung benutzt, nur in der Weise, dass der Lichtbogen sich normal zwischen zwei Kohlen bildet. Derselbe braucht von selbst in normaler Weise sehr wenig Strom. Da es nun nicht möglich ist, den zwischen zwei Kohlen einer Bogenlampe entstehenden Lichtbogen zum Erwärmen von Metallen zu benutzen, musste ein Mittel gefunden werden, welches den für sich gebildeten Lichtbogen zu benutzen gestattet. Dr. Zerener lenkte deshalb sein Augenmerk auf die magnetische Wirkung, welcher der Lichtbogen unterliegt. Die Einwirkung eines Magneten auf den Lichtbogen ist ja schon bekannt und in verschiedenster Weise angewendet worden, aber die Gesetzmässigkeit der Ablenkung und die Mittel, diese zu benutzen, erkannte erst Dr. Zerener. Er bringt den zwischen zwei Kohlen entstehenden Lichtbogen zwischen die Pole eines hufeisenförmigen Magneten, dessen Bewicklung die Richtung bestimmt, in welcher der Lichtbogen zwischen den Kohlen hervortreten soll. Dr. Zerener konstruierte nun Hand-, wie selbstthätig regulierende Schweiss- und Löt-Apparate, bei denen der Lichtbogen stets in Gestalt einer Stichflamme zwischen den Kohlen hervortritt. Diese Stichflamme hat fast dieselbe Temperatur als der Flammenbogen selbst und kann deshalb direkt zum Löten und Schweissen benutzt werden. Der Lichtbogen wird auf einen gewöhnlichen Kupferkolben

abgelenkt und erwärmt denselben in 1 bis 2 Minuten. Um mit solchen Apparaten arbeiten zu können, genügt ein Strom von 3 Ampère und 40 Volt. Bei einem anderen Apparate wird der abgelenkte Lichtbogen direkt zur Metallbearbeitung benutzt.

Dieser nur ca. 2 Pfund wiegende Apparat ermöglicht durch Handregulierung den zwischen den Kohlen gebildeten und durch die Magnete abgelenkten elektrischen Lichtbogen als Stichflamme zu verwenden, mit welcher direkt, bei einer nach der gewünschten Temperatur zu wählenden Entfernung, Metalle bearbeitet, bezw. gelötet werden können. Die Regulierung erfolgt durch das Regulierrad. Der elektrische Strom wird durch die Zuleitung den Kohlen des Apparates zugeführt, der an jede elektrische Lichtleitung wie eine Bogenlampe anzuschliessen ist und schon bei einem Minimalstromverbrauch von 15 Ampère bei 40 Volt funktioniert, aber nach Bedarf auch bis zu 2400 Watt beansprucht werden kann. Dieser Apparat kann zum Löten von Eisen, Kupfer, Silber etc. ohne weitere Vorbereitung mit den hierzu üblichen Loten verwendet werden.

Es sollen diese Apparate aber nicht nur zum Löten, sondern auch zum Schweissen benutzt werden, und in dieser Beziehung hat vor allen Dingen die Möglichkeit der Bearbeitung von Feinblechen grösseres Interesse. Hier ist die Möglichkeit vorhanden, die Erwärmung von der Rot- zur Weissglut genau verfolgen zu können.

Beim Schweissen von Eisen ist die Benutzung solcher Handapparate etwas schwieriger, weil man die Entfernung des Lichtbogens mit der Hand nicht so genau bestimmen kann. Dr. Zerener konstruierte deshalb selbstregulierende Apparate, die selbst maschinell vor- und rückwärts, auf und nieder bewegt werden können.

Die beiden Kohlenstäbe dieses Apparates sind in der Richtung ihrer Achse beweglich und zwar so, dass der Lichtbogen immer an derselben Stelle verbleibt. Die Entfernung der Kohlenspitzen bleibt immer konstant. Der hufeisenförmige Ablenkungs-Magnet umgiebt mit seinen beiden Polen den Lichtbogen. Es genügt bei diesem Apparat schon ein Strom von ca. 40—50 Ampère bei ca. 40 Volt, um 3 mm Bleche bearbeiten zu können. In Bezug auf Verwendbarkeit ist wie Verf. angiebt, das Verfahren von Dr. Zerener den drei anderen unbedingt überlegen. Die Einführung desselben in die Praxis wird weder durch grosse Anlagen, noch durch die Betriebskosten erschwert. Die Apparate lassen sich in jede vorhandene Lichtleitung einschalten.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Sammlerelektrodenplatte für Hintereinanderschaltung. Philipp Rosenthal und Woldemar Gnesin in Moskau. D. R. P. 81524.

Die Erfindung bezieht sich auf Sammlerplatten für Hintereinanderschaltung zum Zwecke der Herstellung von Elektrodenplatten, welche undurchdringlich und säurebeständig sind und keines sie umgebenden Kastens bedürfen.

Bisher wurden solche Elektrodenplatten aus vollem Blei hergestellt. Dieselben wurden aber sehr bald von der Säure zersetzt und dadurch allmählich gänzlich unbrauchbar. Bei vorliegender Erfindung kann der Elektrolyt nicht durch die Elektrodenplatten hindurchdringen, da diese aus zwei Hälften, je eine für den positiven und negativen Pol, besteht, zwischen welche eine Isolierscheibe gelegt ist.

Nachdem dann beide Hälften der Elektrodenplatte mit Füllmasse gefüllt sind, wird der Rand ringsum verlöthet und die Isolierscheibe ist nunmehr vollständig eingeschlossen.

Derartige Isolierscheiben können aus Ebonit, Glas, Glimmer, Kautschuk oder sonst einer beliebigen undurchdringlichen und säurebeständigen Masse bestehen.

Würde die Platte jedoch z. B. aus Blei bestehen, so würde durch das Laden und Entladen die Bleiplatte bald durch und durch zersetzt und porös werden. Dadurch würde das Blei oxydiert, die Wirkung des Sammlers als Vielvoltsammlers würde bald geschwächt, und während er anfangs ca. 14 Volt besass, würde er binnen kurzem nur noch ungefähr 2 Volt haben. Die Form der durch die Erfinder hergestellten Elektroden ist selbstverständlich eine beliebige, wenngleich runde oder viereckige wohl am häufigsten verwendet werden dürften.

Auf der Zeichnung veranschaulicht:

Fig. 1 eine viereckige Elektrodenplatte, bestehend aus der negativen und positiven Hälfte und der dazwischen befindlichen Isolierplatte, zusammengelegt und verlöthet.

Fig. 2 einen aus mehreren Elektrodenplatten zusammengesetzten Vielvoltsammler.

In Fig. 1 ist b die mittlere undurchdringliche, säurebeständige Isolierplatte, a^1 die negative und a^2 die positive Polplattenhälfte. Mehrere Platten werden in bekannter Weise so zusammengelegt, dass zwischen je zwei von ihnen ein Gummi- oder Kautschukrahmen gelegt wird, welcher zum bequemen Eingiessen der Säure oben mit einer Rinne versehen ist, in welcher sich zwei Luftlöcher und eine Oeffnung zum Eingiessen der Säure befinden. Den Kurzschluss der einzelnen Platten zu verhindern, ist der Gummi- bezw. Kautschukrahmen mit einer Dreikantrippe versehen, welche die etwa abfallende Füllmasse der positiven Platte von der negativen Platte trennt.

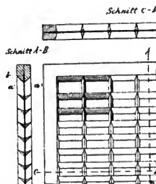


Fig. 22.

Nachdem so die Elektrodenplatten mit den Rahmen zusammengesetzt sind, werden auf zwei Seiten Eisenbleche als Wände angebracht und mittels Schrauben,

die von den Blechen durch Ringe oder dergl. isoliert sind, angezogen.

Unter den Eisenblechen sind noch Gummistücke angebracht, welche den Sammler sowohl vor Erdschluss als auch vor Erschütterungen schützen sollen. (Ein solcher aus 6 Doppelplatten bestehender Sammler soll bei 14 Volt Spannung 20 Ampèrestunden Kapazität bei 6 Ampère Entladestromstärke besitzen. Gewicht komplett ca. 32 kg.)

Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink.
Dr. Otto Lindemann in Oker. D. R. P. 81640.

Die elektrolytische Gewinnung des Zinks aus seinen Salzlösungen war bislang mit Schwierigkeiten verbunden, und man erhielt in der Regel nur zu Anfang der Versuche eine feste, zusammenhängende, aber äusserst dünne Metallschicht an der Elektrode, während die späteren Niederschläge meist locker und dunkel gefärbt waren, oder bei grosser Stromdichte auch wohl bleibaumähnliche, dentrische Auswüchse bildeten, in welcher Form das Metall für technische Zwecke keine Verwendung finden konnte. Durch fortgesetzte Versuche im Kleinen ist es dem Erfinder gelungen, das in Rede stehende Metall in brauchbarer, kompakter Form und von einem hohen Grad der Reinheit mittels des elektrischen Stromes wie folgt darzustellen:

Eine konzentrierte, wässrige Zinkvitriollösung von 37 bis 38° B., entsprechend 50 pCt. $ZnSO_4 + 7aq$, welche keine durch metallisches Zink fällbaren Metalle enthalten darf bezw. von diesen zuvor befreit werden muss, wird in einem mit Blei ausgekleideten, kubischen Holzgefäss, das später auch als Zersetzungszelle dienen kann, zunächst mit Schwefelwasserstoff gründlich gesättigt, wodurch ein beträchtlicher weisser Niederschlag von Schwefelzink entsteht, welcher sich nach einiger Zeit zu Boden setzt. Sobald das Volumen dieses Niederschlages sich nicht mehr merklich verändert und etwa $^1/_4$ bis $^1/_3$ vom Rauminhalte des Behälters einnimmt, hebert man die über demselben befindliche saure Lauge ab und neutralisiert sie später auf bekannte Weise mit zinkoxydhaltigen Nebenprodukten aus dem Schmelzhüttenprozess, wie zinkische Ofenansätze (Ofengalmei) oder Flugstaub. Hierbei ist nicht ausser Acht zu lassen, dass schädliche Bestandteile von der Lauge aufgenommen werden können, welche vor dem Gebrauch durch Zink wieder zu entfernen sind; denn von der Reinheit der Zinksulfatlauge ist auch die Reinheit des elektrolytischen Produktes abhängig. Geringe Mengen von Eisen-, Mangan-, Nickel- und Kobaltvitriol wirken jedoch bei der Elektrolyse nicht nachteilig und sind ohne Einfluss auf die Qualität des Zinks.

Auf den Schwefelzinkniederschlag in der Zelle bringt man nun neutrale Zinkvitriollösung von obiger Konzentration, welche immer in genügender Menge vorhanden sein muss, und verteilt den Niederschlag durch Umrühren gleichmässig in der Flüssigkeit. Alsdann hängt man in das so vorbereitete Bad die aus gewalztem Raffinatblei zugeschnittenen Elektroden. Dieselben sind mit schmalen, bandförmigen Bleistreifen versehen, um sie mit der Stromleitung in Kontakt bringen zu können. Die Anoden sind aus stärkerem, etwa 4 mm dickem Blei hergestellt und mit dem positiven Pol der Dynamomaschine leitend verbunden; ihre Entfernung von einander beträgt 10 cm. In den Zwischenräumen, möglichst gleich weit von jeder Anode entfernt, hängen die aus schwächerem Blei hergestellten, mit dem negativen Pol der Maschine in Kontakt gebrachten Kathoden, deren Ränder vor dem Einhängen zweckmässig mit Asphaltlack bestrichen sind, um den Zinkniederschlag, nachdem derselbe eine Stärke von 1 bis 1,5 mm erreicht hat, bequemer abnehmen zu können. Später werden die Bleikathoden durch die elektrolytischen, an den Rändern gleichmässig beschnittenen Zinkniederschläge ersetzt.

Während der Elektrolyse muss der Niederschlag im Bad bisweilen aufgewirbelt werden, was im Grossbetriebe wohl am besten durch Zirkulation der Lauge zu erreichen ist; denn die gute Beschaffenheit der Zinkausscheidungen wird vorzugsweise bedingt von dem im Elektrolyt suspendierten Schwefelzink.

Die Anoden werden bei diesem Prozess allmälig an der Oberfläche in Bleisuperoxyd verwandelt, welches von selbst abblättern würde, wenn man es nicht vorsieht, sie von Zeit zu Zeit aus dem Bade zu nehmen, mit Wasser abzuspülen und von der dunklen lockeren Oxydschicht zu befreien, eventuell sie durch neue Bleiplatten zu ersetzen.

Wie bereits erwähnt, ist das in der Lauge fein verteilte Schwefelzink von wesentlichem Einfluss auf die Beschaffenheit des ausgeschiedenen Metalls und bewirkt, dass sich dasselbe in tadelloser, fester Form niederschlägt; es verhindert jedoch nicht, dass während des elektrolytischen Prozesses der Gehalt des Bades an freier Schwefelsäure beständig zunimmt, bis schliesslich eine Grenze erreicht ist, bei welcher kein Zink mehr ausgeschieden wird, weil durch den in der Zelle auftretenden Polarisationsstrom die Wirkung des Hauptstromes geschwächt wird. Dieser Punkt trat ein, als das Bad im Liter 55 bis 56 g freie Säure (H_2SO_4) enthielt, und zwar bei einer Stromdichte von 108,5 Ampère pro Quadratmeter Kathodenfläche. Bevor diese äusserste Grenze jedoch erreicht ist, nimmt man sämtliche Kathoden aus dem Bade und bringt sie unter Wasser, um sie von der Lauge und anhängendem Schwefelzink zu reinigen.

Die saure Lauge lässt man zum Absetzen des Niederschlages in ein Klärbassin fliessen, beschickt die Zelle wieder mit neutraler Zinksulfatlösung und Schwefelzink und lässt bei eingehängten Elektroden den Strom aufs Neue wirken.

Nach und nach erleidet auch das Schwefelzink im Bade und zwar infolge der Einwirkung der frei gewordenen Säure eine Zersetzung, ohne dass dabei jedoch nennenswerte Mengen von Schwefelwasserstoff in die Luft entweichen, welche die Gesundheit der Arbeiter schädigen könnten. Der Niederschlag verändert zunächst seine physikalischen Eigenschaften, er nimmt eine gelbliche Färbung an, wird dichter und schwerer und setzt sich infolge dessen auch rascher zu Boden. Bei fortgesetzter Elektrolyse wird schliesslich alles Schwefelzink verbraucht unter Zurücklassung einer schmutzig gelb gefärbten Schicht von Schwefel auf der Oberfläche des Bades.

Das Auftreten des Schwefels erklärt sich aus dem Umstande, dass bei der Elektrolyse mit unlöslichen Anoden an diesen stets aktiver (ozonisierter) Sauerstoff auftritt, welcher zum Teil das Blei der Anode oberflächlich in Superoxyd verwandelt, zum Teil auf den aus der Zersetzung des Schwefelzinks hervorgehenden Schwefelwasserstoff wirkt und Schwefel abscheidet.

Man muss daher dem Bade von Zeit zu Zeit frisches Schwefelzink zusetzen oder kann auch den elektrischen Strom auf die anfangs schwach saure Zinkvitriollösung nur so lange wirken lassen, als der Widerstandsfähigkeit des Schwefelzinks gegenüber der in der Lauge frei werdenden Säure entspricht. Für diese ergiebt sich ein Anhaltspunkt bei der Darstellung des Niederschlages durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine 50 proc. Zinksulfatlösung. Die Fällung hört auf, wenn in der abfiltrierten Flüssigkeit circa 18 g freie Säure im Liter enthalten sind; dieselben entsprechen aber rund 12 g Zink, mithin wird man aus 1 cbm neutraler, mit Schwefelzink gemengter Lauge dieselbe Anzahl Kilogramm Zink durch Elektrolyse gewinnen können, bevor man nötig hat, die Lauge zu wechseln. Setzt man aber den Prozess weiter fort, so lässt sich — allerdings auf Kosten des beigemengten Schwefelzinks — aus 1 cbm neutraler Lauge mindestens die dreifache Menge Metall reduzieren, da nach obigem die äusserste Grenze der Acidität erst bei 56 g im Liter erreicht ist.

Entscheidet man sich für das letztere, so ist es nötig, immer einen genügenden Vorrat von Schwefelzink zu haben, zu dessen Darstellung man auch vorteilhaft schwächere Laugen verwenden kann, wie solche durch Nachlaugung sinkarmer Rückstände erfolgen, nur müssen dieselben ebenfalls durch Behandlung mit metallischem Zink von etwa darin enthaltenen schädlichen Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe zuvor gereinigt werden.

Bezüglich der Reinheit des elektrolytischen Produkts wird bemerkt, dass durch die chemische Analyse ausser Spuren von anhaftendem Schwefelzink, dessen Fernhaltung durch gründliches Bürsten und Abspülen der Platten jedenfalls auch zu ermöglichen sein wird, keine fremden Bestandteile darin nachgewiesen werden konnten, ein Umstand, welcher die Rentabilität des Verfahrens im Grossbetriebe sicher noch erhöhen würde.

Die Stromdichte bei den Versuchen betrug, wie bereits oben bemerkt, 108,5 Ampère pro Quadratmeter.

Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Niederschlagung und gleichzeitigen Verdichtung von Kupfer und anderen Metallen. Société des cuivres de France in Paris. D. R. P. 81 648.

Das den Gegenstand vorliegender Erfindung bildende Verfahren zur Gewinnung von verdichtetem Kupfer oder anderem Metall auf elektrolytischem Wege ist dadurch gekennzeichnet, dass als Kathoden des elektrolytischen Bades sich drehende Walzen benutzt werden, welche nimmt. Der Zusammenhang der beiden Walzen wird entweder durch ihr eigenes Gewicht oder durch Federn, Gewichte oder dergl. bewirkt. Die Walzen müssen jedoch so angebracht sein, dass sie sich bei Beginn der Operation nicht berühren, denn sie würden dadurch den Überzug aus Graphit oder anderem Material, womit sie für die Erzeugung des Metallniederschlages bedeckt werden, zerstören. Um diese Berührung zu vermeiden, kann man zwischen den beiden Walzen an jedem Ende einen Kupferring *g* von etwas grösserem Durchmesser als die Walze und einige Millimeter stark anordnen, der dem elektrischen Strom gestattet, von einer Walze zur anderen zu gelangen, und der die Berührung an anderen Stellen der Walzen verhindert.

Nach einiger Zeit, sobald sich die Oberfläche der beiden Walzen mit elektrolytisch niedergeschlagenem Metall bezw. Kupfer bedeckt hat, zieht man die Ringe *g* von den Walzen ab.

Natürlich kann man auch in anderer Weise die Reibung der beiden Walzen aneinander verhindern. Die Stromzuführung erfolgt durch eine auf der Walze *c* schleifende Bürste *h*. Man könnte die Walzen *b* und *c* auch, wie oben erwähnt, neben einander in einer horizontalen Ebene anordnen, wobei die sonstige Anordnung dieselbe bleibt.

Eine Walze wird angetrieben und die andere kann sich horizontal verschieben in dem Masse, wie die Stärke des Kupferniederschlages zunimmt, die Berührung der beiden Walzen wird in derselben Weise wie bei der ersten Anordnung bewirkt.

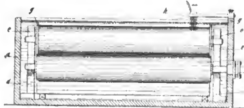


Fig. 23.

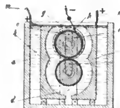


Fig. 24.

das sich auf ihnen niederschlagende Kupfer etc. verdichten.

Auf der Zeichnung ist ein zur Ausübung vorliegenden Verfahrens geeigneter Apparat als Beispiel dargestellt, und zwar zeigt Fig. 23 einen Längsschnitt, Fig. 24 einen Querschnitt und Fig. 25 ebenfalls im Querschnitt eine andere Ausführungsform desselben. Bei der Ausführung des vorliegenden Verfahrens wird das Kupfer oder ein anderes Metall auf den die Kathoden des elektrolytischen Bades bildenden Walzen niedergeschlagen und gleichzeitig verdichtet, während die Anoden jede beliebige geeignete Form erhalten können.

Ein zur Ausführung des Verfahrens geeigneter Apparat besteht aus einem Behälter *a* zur Aufnahme des elektrolytischen Bades, welches die als Walzen *b* und *c* ausgebildeten Kathoden aufnimmt, deren Anzahl beliebig sein kann. Die Kathoden können sowohl übereinander als auch nebeneinander angeordnet werden.

Bei dem durch Fig. 23 und 24 dargestellten Beispiel sind 2 Kathoden übereinander angeordnet.

Die untere Walze *b* ist mit ihrem Zapfen in isolierenden Bocken *d* gelagert, welche mit Gleitführungen *e* für die Zapfen der oberen Walze *c* versehen sind.

Die untere Walze *b* erhält ihre Drehbewegung auf irgend eine geeignete Weise, z. B. durch eine Riemscheibe *f*, durch eine Kurbel oder dergleichen und überträgt ihre Drehung auf die obere Walze *c*, welche sich in demselben Verhältnis vertikal verschieben kann, wie die Dicke des Kupferniederschlags auf den Walzen zu-

Die Form der Anoden *k l*, sowie das Material, aus welchem sie bestehen, wird entsprechend der Form der Kathoden bezw. nach dem niederzuschlagenden Material gewählt.

Der bei *m* und *n* eintretende Strom schlägt das Kupfer auf den Walzen *b* und *c* gleichmässig nieder, und dieser Niederschlag wird auf geeignete Weise von den Walzen entfernt, sobald er die gewünschte Stärke erreicht hat.

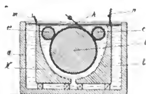


Fig. 25.

Sollen nach dem vorliegenden Verfahren Röhren von grösserem Durchmesser hergestellt werden, so kann man, um eine zu grosse Ausdehnung des Gefässes *a* zu vermeiden, zwei oder mehrere kleine Walzen c^1 c^2 anwenden und diese in der aus Fig. 25 ersichtlichen Weise anordnen.

Der Strom wird der einen Walze, im vorliegenden Falle der Walze *b*, durch eine Bürste *k* zugeführt und geht durch die in die anderen Walzen c^1 c^2. Bei dieser Anordnung kann man gleichzeitig ein Rohr von grösserem Durchmesser und mehrere Rohre von kleinerem Durchmesser erzeugen.

Durch das vorliegende Verfahren, welches sich für alle auf elektrolytischem Wege niederschlagbaren Metalle eignet, erhält man Niederschläge bester Beschaffenheit mit einem sehr einfachen und billigen Apparat; während des Verlaufs der Operation ist keine Überwachung nötig und erfolgt der Niederschlag des Metalles vollkommen gleichmässig auf der Oberfläche der Walzen.

Die gewonnenen Niederschläge können entweder als Röhren benutzt und dann noch gezogen werden, oder man kann Platten oder Bleche daraus herstellen und diese strecken, oder man kann auch Drähte, Barren oder Stangen etc. daraus formen.

Patent-Ansprüche.

1. Verfahren zur elektrolytischen Niederschlagung und gleichzeitigen Verdichtung von Kupfer und anderen Metallen, dadurch gekennzeichnet, dass zwei oder mehrere sich drehende Walzen derart als Kathoden angeordnet sind, dass sie zum Zwecke der Verdichtung des sich auf ihnen niederschlagenden Metalles gegenseitig einen Druck auf einander ausüben.

2. Eine zur Ausübung des in Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens geeignete Vorrichtung, bestehend aus einem Gefäss *(a)*, in welchem neben oder über einander liegende, stets mit einander in leitender Berührung befindliche Walzen *(b c* bezw. *b* c^1 c^2*)* als Kathoden derart drehbar angeordnet sind, dass ihr gegenseitiger Abstand entsprechend der Stärke des Metallniederschlages auf denselben sich selbstthätig vergrössern kann, wobei die Anoden jede beliebige geeignete Form erhalten können.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Lüpke, Dr. Robert; Grundzüge der wissenschaftlichen Elektrochemie auf experimenteller Basis. Berlin 1895. Verlag von Julius Springer. Preis Mk. 3.—

Das vorliegende Werk soll demjenigen, welcher nicht in der Lage ist, die ausgedehnte Fachlitteratur zu studieren, in gedrängter Form eine Zusammenstellung der Grundlehren der wissenschaftlichen Elektrochemie darbieten. Um das Verständnis zu erleichtern und um auch für den weniger Vorgebildeten ein leichteres Eindringen zu ermöglichen, hat Verfasser bei seinen Ausführungen das Experiment zu Grunde gelegt und es ist ihm in vorzüglicher Weise gelungen, schwierige und nicht leicht verständliche Probleme durch einen einfachen, oft mit den gewöhnlichsten Hülfsmitteln ausführbaren Versuch in leicht fasslicher Form darzustellen. Der erste Abschnitt beschäftigt sich mit der neueren Theorie der Elektrolyse und es werden, ehe zu den Gesetzen derselben selbst übergegangen wird, erst die Erscheinungen der Elektrolyse ausführlich und unter Berücksichtigung der Praxis und technischen Verhältnisse besprochen, eine Anordnung, die als äusserst glücklich gewählt bezeichnet werden muss. Die weiteren Kapitel bringen die van t'Hoff'sche Theorie der Lösungen, sowie die osmotische Theorie des Stromes der galvanischen Ketten und auch hier versteht es der Verfasser meisterhaft durch die Anordnung des Stoffes und durch die angeführten einfachen Versuche das Studium der Theorien zu einem anziehenden zu gestalten. Wir können das Werk allen Fachgenossen aufs Beste empfehlen, das Studium desselben wird denselben sicherlich grosse Befriedigung gewähren.

Gold, Silber und Edelsteine. Handbuch für Gold-, Silber-, Bronze-Arbeiter und Juweliere. Von Alexander Wagner. Mit 14 Abbildungen. 2. Aufl. Wien. A. Hartlebens Verlag. (Preis 3 M. 25 Pf.)

Das vorliegende Werk, nun in zweiter Auflage erschienen, wendet sich vornehmlich an Gold- und Silberarbeiter und solche, die mit der Versierung und Bearbeitung von kunstgewerblichen Metallgegenständen zu thun haben. Es erscheint in der That vorzüglich geeignet eine gute Anleitung zur Ausführung der in dieses Gebiet einschlagenden Arbeiten zu geben. Der reiche Inhalt beschäftigt sich zuerst mit dem Vorkommen der beiden Edelmetalle, ihrer Reindarstellung und Verarbeitung zu den wichtigeren chemischen Präparaten. Dann folgt ein Kapitel über das Giesen dieser Metalle und über die Herstellung und Eigenschaften der wichtigsten Gold- und Silberlegierungen. Weitere Kapitel behandeln die Bearbeitung der Edelmetalle, resp. der aus ihnen gefertigten Gegenstände in chemisch-technischer Beziehung, so das Löten, das Weiss- und Gelbsieden, das Färben, Oxydieren, die Herstellung von Niello- und Emaillearbeiten, der plattierten Waren, die galvanischen und anderen Vergoldungs- und Versilberungsmethoden. Auch die so wichtige Aufarbeitung von Abfällen der Edelmetalle ist kurz angegeben. Das Schlusskapitel bringt noch das Wichtigste über die Edelsteine.

ALLGEMEINES.

Hefeerzeugung mit Hilfe des elektrischen Stromes. Möller beobachtete, dass bei Einwirkung des elektrischen Stromes auf Flüssigkeiten, die verschiedene Mikroorganismen enthalten, nur eine bestimmte Gattung derselben lebensfähig bleibt. Man kann auf diese Weise die Hefe nicht nur frei von Verunreinigungen erhalten, sondern man ist auch imstande, durch Anwendung der entsprechenden, stets gleichen Stromstärke die gewünschte Hefenart danernd zu erhalten und vor dem Degenerieren zu schützen. Diese Beobachtungen, welche sich auf eine Reihe von im Kleinen ausgeführten Versuchen stützen, verwertet der Verfasser für Brennereizwecke in folgender Weise: Die Maische wird, der »Österr.-Ung. Z. f. Zuckerindustrie« zufolge, nach dem Verzuckerungsprozess direkt auf eine Anstelltemperatur von 18—15° C gekühlt. Während der Abkühlung lässt man einen elektrischen Strom bis zur Stärke von 5 Amp., je nach Konzentration der Maische, auf letztere einwirken. Sehr vorteilhaft sind Aluminiumplatten als Anoden, da Aluminiumsalze die Ernährung der Hefe günstig beeinflussen sollen. Die zur Anstellung dienende Mutterhefe wird ebenfalls mit einem Strom von der für die bestimmte Hefenart passenden Stärke elektrisiert, indem das Metallgefäss in den positiven Stromkreis eingeschlossen wird. Die Einwirkung hat so lange zu geschehen, bis alle fremden Fermente in der Hefe getötet sind; meistens genügen 15 Minuten bei einer Stromstärke von ca. 5 Amp. Die nunmehr reine Hefe wird mit gekühlter Maische vorgestellt und während der sofort eintretenden rapiden Hefenvermehrung noch mit demselben positiven Strom behandelt. Hierdurch wird eine grosse Menge reiner und kräftiger Hefe erzeugt, welche, der übrigen Maische

zugesetzt, in dieser eine reine Gährung und rasches Hefenwachstum hervorruft. Im weiteren Verlauf erhält man dann eine absolut spaltpilzfreie Hefe von einer ganz bestimmten, immer gleichen spezifischen Form, welche in der Hauptmaische nur eine reine, günstig verlaufende Gährung erzeugen kann. Die Vorteile dieses Verfahrens fasst Moller dahin zusammen: 1. Da die Säuerung wegfällt, wird der Brennerei-Prozess einfacher und kürzer. 2. Infolge dessen und durch die Verhinderung von Nebengährungen sind die Materialverluste geringer und wird eine Mehrausbeute von wenigstens 5 pCt erzielt. 3. Normale Gährung ohne Schaumbildung. 4. Man erhält eine reine Hefe, deren Zellen zum grössten Teil die gewünschte Form haben. 5. Durch Entwicklung von Sauerstoff an der Anode wird die Vermehrung der Hefe günstig beeinflusst und das Lüften entbehrlich gemacht. 6. Der erzielte Alkohol ist rein und fuselfrei, also wertvoll. (Elektrot. Anz.).

Akkumulatoren-Fabrik Aktien-Gesellschaft Berlin und Hagen i. W. Zu Wien und zu Oerlikon (bei Zürich) besteht je eine Zweigniederlassung. Die Firma der Zweigniederlassung in Wien lautet: Akkumulatoren-Fabrik, Aktiengesellschaft, General-Repräsentanz, Wien. Die Firma der Zweigniederlassung zu Oerlikon lautet: Akkumulatoren-Fabrik, Aktiengesellschaft, Zweigniederlassung in Oerlikon.

PATENT-ÜBERSICHT.

Deutsche Patente.

Anmeldungen.

(Deutscher Reichsanzeiger vom 17. Juni bis 15. Juli 1895.)

Kl. 12. R. 9147. Verfahren zur Herstellung von Cyaniden mittels des elektrischen Glühofens. — James Burgess Readman in Edinburgh. — Vom 1. Dezember 1894.

Kl. 21. D. 6779. Verfahren zur Herstellung haltbarer Elektroden für Sammler. — Benno Danziger in Mannheim. — Vom 27. Februar 1895.

Kl. 21. J. 3548. Vorratsgefäss für das Depolarisations-Salz in galvanischen Elementen. — Victor Jeanty in Paris. — Vom 31. Januar 1895.

Kl. 21. J. 3668. Poröse Zelle mit Schutzleisten für die Lösungs-Elektrode. — Victor Jeanty in Paris. — Vom 31. Januar 1895.

Kl. 21. H. 15694. Verfahren zur Herstellung von Elektrodenplatten für elektrische Sammler. — Gottlieb Holub und Arthur Duffek in Prag. — Vom 5. Februar 1895.

Kl. 21. M. 11733. Verfahren zum Aufbau von primären oder sekundären galvanischen Elementen. — C. L. R. E. Menges in Haag. — Vom 19. April 1895.

Kl. 48. B. 16391. Galvanisirverfahren. — Clarence Morse Barber, Cleveland, Ohio, V. St. A. — Vom 16. Juli 1894.

Kl. 48. B. 17597. Verfahren zur Herstellung von Metallüberzügen durch Kontakt. — Basse & Selve in Altena in W. — Vom 2. Mai 1895.

Kl. 75. H. 14924. Einrichtung zur Verminderung der Polarisation bei der Elektrolyse. — Dr. Cornelius Hessel in London. — Vom 4. Juli 1894.

Erteilungen.

Kl. 21. No. 82711. Elektrischer Sammler. — Vicomte G. de Schryumakers de Dormael, Brüssel. — Vom 6. Oktober 1894 ab.

Kl. 21. No. 82787. Verfahren zur Herstellung von positiven Elektroden für elektrische Sammler. 1. Zusatz zum Patent 80420. — Akkumulatoren-Werke Hirschwald, Schäfer & Heinemann, Berlin S.W., Lindenstrasse 69. — Vom 18. Juli 1894 ab.

Kl. 21. No. 82792. Verfahren zur Herstellung von negativen Elektroden für elektrische Sammler. 2. Zusatz zum Patent No. 80420. — Akkumulatoren-Werke Hirschwald, Schäfer & Heinemann, Berlin S. W., Lindenstr. 69. — Vom 15. September 1894 ab.

Kl. 21. No. 82798. Elektrodenplatte für elektrische Sammler. — F. Dannert und J. Zacharias, Berlin N. W., Spenerstr. 30. — Vom 22. Dezember 1894 ab.

Kl. 40. No. 82355. Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Aluminiumverbindungen auf schmelzflüssigem Wege. — F. A. Gooch, Newhaven, und L. Waldo, Bridgeport, Conn. V. St. A. — Vom 24. Oktober 1894 ab.

Kl. 40. No. 82390. Vorrichtung zur ununterbrochenen elektrolytischen Verarbeitung von Legierungen und Erzen; Zusatz zum Patent No. 68990. — Dr. A. Dietzel, Pforzheim. — Vom 13. Februar 1895 ab.

Kl. 40. No. 82611. Vorrichtung zur Gewinnung von Metallen auf elektrolytischem Wege. — Th. T. Oliver, Chicago. — Vom 25. Dezember 1894 ab.

Kl. 48. No. 82423. Verfahren, Aluminium auf galvanischem Wege mit Metallen zu überziehen. — C. T. J. Oppermann, Clerkenwell, England. — Vom 20. April 1894 ab.

Kl. 48. No. 82664. Verfahren zur Vorbereitung von Metallplatten zur elektrolytischen Herstellung von Metallpapier. — C. Endruweit, Berlin N., Tegelerstrasse 15. — Vom 25. Januar 1895 ab.

Kl. 75. No. 82352. Elektrolytisches Diaphragma. — Anciennes Salines domaniales de l'Est, Aktien-Gesellschaft, Dieuze, Lothringen. — Vom 28. August 1894 ab.

Uebertragungen.

Kl. 12. No. 64409. Verfahren zur Darstellung von Alkali- bezw. Erdalkalimetallen und der Hydroxyde derselben aus den entsprechenden Salzen mittels Elektrolyse unter Anwendung von Quecksilber als Kathode. — Vom 7. Oktober 1891 ab. — Uebertragen auf die Deutschen Solvay-Werke, Aktien-Gesellschaft, Bernburg i. A.

Kl. 21. No. 19026. Neuerungen an galvanischen Polarisations-Batterien oder Sekundär-Batterien. — Vom 8. Februar 1881 ab. — Uebertragen auf die Electrical Power Storage Company Limited, London.

Kl. 21. No. 51031. Neuerung an elektrischen Sammlern. — Vom 25. November 1888 ab. — Uebertragen auf Dr. Georg Noah und Dr. Ernst Noah, Inh. d. F.: C. Wilh. Kayser & Co., Berlin, Kaiserin Augusta-Allee 26.

Kl. 21. No. 63433. Bleigitter mit Ansätzen für elektrische Sammler; Zusatz zum Patent No. 51031. — Vom 23. Oktober 1891 ab. — Uebertragen auf Dr. Georg Noah und Dr. Ernst Noah, Inh. d. F.: Wilh. Kayser & Co., Berlin, Kaiserin Augusta-Allee 26.

Versagungen.

Kl. 21. S. 7857. Vielfach-Umschalter für Fernsprechanlagen. — Vom 30. August 1894.

(Aufgestellt durch das Patent- und technische Bureau von C. Gronert in Berlin.)

S. Fischer, Verlag (technologische Abteilung), Berlin W. — Druck von Theodor Hofmann, Gera (Reuss).

Wir machen unsere Leser höfl. darauf aufmerksam, dass dieser Nummer ein Prospekt des Technikum Mittweida beiliegt.

Elektrochemische Zeitschrift.

Heft 6. 1895.

MEIN VERFAHREN ZUM ERZEUGEN VON THERMOELEKTRISCHEN STRÖMEN.

Von *Gustav Meyer.*

Unsere gegenwärtigen Apparate, die zur Transformation von Wärmewellen in elektrische Wellen dienen, sind, wie bekannt, höchst unvollkommen und unökonomisch.

Die Thermobatterien, die zu vorgenanntem Zwecke dienen, besitzen höchst geringen Nutzeffekt und dürfen keiner höheren Temperatur ausgesetzt werden, da sie sonst leicht in ihrer Dauerhaftigkeit geschädigt werden könnten. Ausserdem ist es bei ihrer Anwendung nur möglich, Gleichstrom zu erhalten, Wechsel- oder Mehrphasenstrom aber nicht. Und doch hängt die praktische Brauchbarkeit eines solchen Apparates nicht unwesentlich von diesem Punkte ab, wenn auch nicht gerade für die Elektrochemie.

Hier wäre die erfolgreiche Verwandlung von Wärme in Elektricität von eminenter Bedeutung. Der Elektrochemiker bedarf zu seinen Arbeiten im Laboratorium eines jederzeits leicht in Funktion zu setzenden Gleichstromerzeugers. Wegen eines über den Tag unregelmässig vertheilten Gleichstrombedarfes eine umständliche Maschinenanlage mit allen ihr anhaftenden Mängeln zu errichten, ist unvorteilhaft. Besonders unangenehm ist hierbei der Umstand, dass der Strom niemals sofort zur Verfügung steht.

Akkumulatoren sind sehr vorteilhaft; man wird sie aber nur dann anwenden können, wenn sie von einer Centrale geladen werden, die wieder eine Maschinenanlage voraussetzt. Elektrische Centralen sind aber nicht überall vorhanden. Galvanische Batterien haben auch ihre Nachteile, worauf ich wohl nicht einzugehen brauche.

Gas ist aber überall vorhanden, zu jeder Zeit erhaltbar. Ein Laboratorium ohne Bunsensche Brenner ist undenkbar. An Wärmequellen fehlt es uns also nicht, nichts einfacher, als diese zur Erzeugung von Elektricität zu verwenden. —

Mein Verfahren zum Erzeugen von thermoelektrischen Strömen, das wesentlich von den bisherigen abweicht, zugleich die damit erzielten Resultate sollen in folgendem erörtert werden.

Das der Erfindung Eigenthümliche besteht darin, dass ich eine intermittierende Beheizung und Abkühlung der Löthstellen anwende.

Dies suche ich dadurch zu erreichen, dass ich wechselweise den einen Pol erwärme, den anderen abkühle.

Zu diesem Zwecke dienen mir folgende Anordnungen:

1. Die Löthstellen werden vor den feststehenden Heiz- und Abkühlungsvorrichtungen gedreht.
2. Die Heiz- und Abkühlungsvorrichtungen bewegen sich vor den Löthstellen.
3. Heiz- und Abkühlungsvorrichtungen, wie die Elemente, stehen still. Die intermittierende Beheizung wird durch bewegliche Schirme, die sich zwischen Löthstellen und Heiz- resp. Abkühlungsvorrichtungen befinden, bewirkt, indem die Schirme abwechselnd eine Lücke oder volle Stelle bieten.
4. Heiz- und Abkühlungsvorrichtungen sind fix. Erstere sind in ihrer Wirksamkeit durch Steuerungen beeinflusst, so dass die Wärmequellen zeitweise von den Kühlvorrichtungen — ausser Einfluss gesetzt werden — oder umgekehrt — in ihrer Wirksamkeit variabel, diese Kühlvorrichtungen ausser Einfluss setzen.

Das Verfahren gestattet ebensogut die Erzeugung von Gleichstrom als auch Wechsel- und Mehrphasenstrom. Hierbei ist nur zu beachten, dass man die Löthstellen und Wärmequellen in derselben Weise schaltet, wie dies bei dynamo-elektrischen Stromerzeugern gebräuchlich ist.

Ich suchte durch Einführung der intermittierenden Beheizung resp. der Bewegung folgende Nachteile unserer Apparate, die zur Überführung von Wärme in Elektricität dienen, zu vermeiden.

Indem die einen Löthstellen konstant beheizt, die andern hingegen konstant abgekühlt

werden, kann der Temperaturunterschied zwischen den Polen niemals zur Geltung kommen. Es werden nicht bloss die Löthstellen allein (an denen allein die Transformation erfolgt) der Erwärmung resp. der Abkühlung preisgegeben, sondern das ganze Element nimmt an diesen Wirkungen teil. Da nun fortwährend durch die das Element bildenden Metalle ein Wärmestrom von dem beheizten Pol zum abgekühlten fliesst, wird die Wärme, die wir in Elektricität erhalten wollen, zum grössten Teil dazu aufgewendet, die abgekühlten Löthstellen auf eine höhere Temperatur zu bringen. Die Wärme geht uns auf diese Weise zum grössten Teil verloren, da die Wirkung des Thermoelementes von der ungleichen Temperatur seiner Löthstellen abhängt.

Allerdings kann der Einwurf geschehen, dass die intermittierende Beheizung niemals einen so günstigen Heizeffekt zum Ausdruck bringen kann, als eine konstante. Das Gleiche bei der Abkühlung. Dieser Einwurf ist hier in seiner Bedeutung beschränkt. Wählen wir Metalle, die gute Leiter sind und geringe spec. Wärme besitzen, ferner gestalten wir die Löthstellen so, dass sie leicht Wärme aufnehmen, aber auch rasch wieder ausstrahlen können, so werden diese leicht den Temperaturvariationen mit kleinen Wärmeverlusten folgen können. Dabei konzentriert sich der ganze Vorgang auf die Löthstellen, was den Nutzeffekt sehr günstig gestaltet. Auch kann man ohne Gefahr für die Löthstellen zur Heizung hohe Temperaturen anwenden, da diese ja nie konstant auf eine Stelle wirken. Ich bemerke, dass die Bethätigung der Rotation (die ebensogut durch den thermoelektrischen Strom selbst, durch ein Uhrwerk, oder durch die Reaktion des ausströmenden Brenngases erfolgen kann) oder der Steuerung nur geringe Kraft erfordert.

Bei einem Versuche, den ich allerdings leider nur mit mangelhaften Apparaten ausführen konnte, erzielte ich einen absoluten Nutzeffekt von 62 pCt, immerhin in Rücksicht unserer Thermobatterien etc. ein recht annehmbares Resultat.

Dabei erwiesen sich die durch dieses Verfahren erzeugten thermoelektrischen Ströme, die betreffs Stromspannung und -Dichte in den weitesten Grenzen regulierbar waren (durch Vergrösserung resp. Verkleinerung der Temperaturkontrasten zwischen den Polen, wie durch Regulierung der Bewegung) in elektrochemischer Beziehung von der grössten Wichtigkeit.

Dieser, für die Wissenschaft wie nicht minder für die Praxis, Bedeutung besitzende Stromerzeuger wird auch im Laboratorium des Chemikers in Zukunft mannigfache Anwendung finden können.

NEUERUNGEN IN DER ELEKTROLYTISCHEN ALKALIINDUSTRIE.

Von *Dr. H. Weyer.*

(Schluss.)

In dem Apparate Fig. 1 von Sinding-Larsen[1]) taucht das glockenförmige, unten offene, die Anode und den Elektrolyten enthaltende Gefäss *a* in das auf dem Boden eines grössern Gefässes *b* befindliche Quecksilber ein, über welchem in dem äussern Raume Wasser steht. Die Zuführung der Salzlösung in das innere eigentliche Elektrolysiergefäss erfolgt durch das durch den Boden des äussern Gefässes gehende, oberhalb des Quecksilberspiegels des innern Gefässes mündende Rohr *c*. — Kellner[1]) hängt in den Elektrolyten Gefässe *a* (Fig. 2 u. 3)

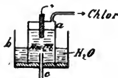


Fig. 1.

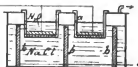


Fig. 2.

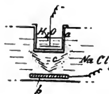


Fig. 3.

[1]) Norweg. P. 2915.

[1]) D. R. P. 70007.

aus glasiertem Thon mit porösem Boden ein; auf dem letztern ist Quecksilber ausgebreitet, welches als Kathode dient, so aber vor der direkten Berührung mit dem Elektrolyten geschützt ist. Über dem Quecksilber steht das zur Zersetzung des Amalgams dienende Wasser. Die aus Kohle bestehenden Anoden *b* werden entweder zwischen den Kathodenzellen (Fig. 2) oder unterhalb derselben (Fig. 3) angeordnet. Im letztern Falle halten dazwischen angebrachte dachziegelförmig übereinander übergreifende Glasplatten *c* das entwickelte Chlor von den Kathoden ab. — Den grossen Widerstand, welchen bei dem Apparate Kellners die Thonzellen darbieten, sucht Vautin[1]) unter Benutzung der grossen Oberflächenspannung des Quecksilbers zu vermeiden. Er hängt in den Elektrolyten statt der Thonzellen Kammern aus nicht leitendem Material, deren Boden aus einem feinen Netze (aus Seide oder Rosshaar), Siebe oder einer mit zahlreichen feinen Durchbrechungen versehenen Platte aus nicht leitendem Material besteht. Auf diesem Boden ist das Quecksilber ausgebreitet; vermöge seiner grossen Oberflächenspannung kann es nicht durch die feinen Öffnungen hindurchfliessen, steht aber doch mit dem Elektrolyten in unmittelbarer Berührung. Über dem Quecksilber befindet sich Wasser. — Eine ähnliche, auf dem gleichen Prinzip beruhende Konstruktion Vautins zeigt Fig. 4. Das Zersetzungsgefäss wird durch eine vertikale,

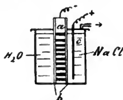


Fig. 4

metallene Scheidewand *a*, welche mit horizontalen, mit Quecksilber gefüllten Durchbohrungen versehen ist, in zwei Abteilungen geteilt. Die Scheidewand ist auf beiden Seiten mit feinen Geweben *b* bekleidet, welche das Quecksilber in den Durchbohrungen festhalten, aber doch eine direkte Berührung zwischen ihm und den in den beiden Kammern befindlichen Flüssigkeiten ermöglichen. In der einen dieser Kammern befindet sich die Salzlösung und die Anode *c*, in der andern Wasser. — Sinding-Larsen[2]) lässt während der Elektrolyse durch das als Kathode dienende Quecksilber einen oberflächlich amalgamierten Metallkörper, z. B. eine leichte Metalltrommel, durchgehen, der sich mit dem grössten Teile seiner Oberfläche stets mit der zur Zersetzung des gebildeten Amalgams dienenden Flüssigkeit, z. B. Wasser in Berührung befindet, sodass das während des Durchgangs durch das Quecksilber sich an den Metallkörper anhängende Amalgam in dünner Schicht dem Wasser dargeboten wird. Fig. 5 (Vorderansicht) und Fig. 6 (Seitenansicht) zeigen

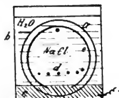


Fig. 5.

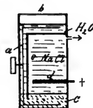


Fig. 6.

einen hierzu dienenden Apparat. Die Metalltrommel *a* rotiert innerhalb eines mit Wasser gefüllten Gehäuses *b* und taucht unten in das auf dem Boden des letztern befindliche Quecksilber *c*. Innerhalb der Trommel ist das mit seinem untern, offenen Ende ebenfalls in das Quecksilber tauchende, zur Aufnahme der Anoden *d* und des Elektrolyten dienende Gefäss *e* aus nichtleitendem Material eingebaut. — In einem andern Apparate von Sinding-Larsen,[1]) den Fig. 7 in der Seitenansicht und Fig. 8 von oben zeigt, wird das

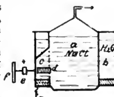


Fig. 7.

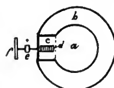


Fig. 8.

1) D. R. P. 73304. Engl. P. 2267 (1893).
2) D. R. P. 78906.

1) U. S. A. P. 525555.

Quecksilber selbst beständig in Bewegung gehalten. Der kreisrunde Zersetzungsraum *V* ist von einem ringförmigen Mantel *b* umgeben, in welchen an einer Seite aus dem innern Raum eine Nische *c* hineinführt, deren Wände nicht ganz bis auf den Boden reichen, die also unten offen ist und mit dem äussern Raume kommuniziert. Der Boden des äussern Raumes ist mit Quecksilber bedeckt, welches durch ein in der Figur nicht sichtbares Schaufelrad in beständig kreisender Bewegung gehalten wird. Die Wände der Nische tauchen in das Quecksilber ein, sie wird also unten dadurch geschlossen. In der Nische ist die Anode *d* angebracht, welche, um das Haftenbleiben des Chlors zu vermeiden, durch das Triebrad *f* in Rotation versetzt wird und den Strom durch auf der Scheibe *e* schleifende Metallbürsten zugeleitet erhält. Der Raum *a* nebst der Nische *c* enthält die Salzlösung. Das Quecksilber, welches durch eine unterhalb der Nische in den Boden des aus nichtleitendem Stoff bestehenden Gefässes *b* eingelassene Metallplatte mit der negativen Stromleitung in Verbindung steht, beladet metalls in die Löseflüssigkeit frei werdende Wärme wird dadurch in Elektrizität umgesetzt, welche für den elektrolytischen Hauptprozess nutzbar gemacht zu werden und die für den letztern notwendige, von einer Stromquelle zu liefernde elektrische Energie zu verringern vermag. Kellner[1]) schlägt hierzu den durch Fig. 9 im Längsdurchschnitt schematisch dargestellten Apparat vor. Der Boden des geschlossenen, aus nichtleitendem Material bestehenden Elektrolysiergefässes *A* ist konisch vertieft; in dieser Vertiefung befindet sich das als Kathode dienende Quecksilber *a*. Der Zufluss der Salzlösung erfolgt in langsamem, regelmässigem Strome durch das Rohr *b*, der Elektrolyt strömt dann um die Anode *c* herum und fliesst durch das Rohr *d* wieder ab. Das Quecksilber erhält durch das Rohr *e* von einer Pumpe her ebenfalls langsamen, regelmässigen Zufluss und fliesst mit Natrium beladen durch das Überlaufrohr *f* wieder ab. Das erhaltene Amalgam wird durch das Rohr *g* in das mit Wasser oder einer andern Zersetzungsflüssigkeit gefüllte Gefäss *B* geschafft, dessen geneigter Boden

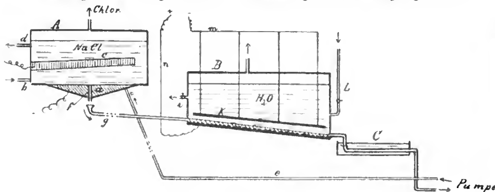


Fig. 9

sich also während seines Durchfliessens unter der Nische und der Anode her mit Natrium, welches es an das über ihm in dem äussern Raume *b* befindliche Wasser wieder abgiebt. — Kellner sucht die chemische Energie bezw. Bildungswärme, welche bei der Behandlung des durch Elektrolyse von Alkalichloridlösungen mit Quecksilberkathoden entstehenden Amalgams mit Wasser u. s. w. frei wird, für das elektrolytische Verfahren selbst nutzbar zu machen, indem er das Amalgam nach seinem Austritt aus dem Elektrolysiergefäss in einem zweiten Gefäss mit Wasser u. s. w. in Berührung bringt und dabei auf geeignete Weise mit einer dritten Elektrode schaltet. Die durch Übergang des Alkali- abwechselnd erhöht oder vertieft ist, sodass das darüberfliessende Amalgam dem Wasser eine möglichst grosse Berührungsfläche zu bieten gezwungen wird. Das Rohr *h* dient zum Zufluss des Wassers u. s. w., das Rohr *i* zum Abfluss der Natronlauge. Wird nun in der Flüssigkeit des Gefässes *B* über dem Quecksilber eine geeignete Elektrode *k* angebracht, so wird die durch Zersetzung des Amalgams geleistete Wärmearbeit in elektrische Energie umgesetzt, die durch die Leitungen *m* und *n* fortgeleitet und zu beliebigen Zwecken, etwa zur Entlastung der für den im Gefässe *A* sich abspielenden elektrolytischen Hauptprozess be-

[1]) D. R. P. 73224. Engl. P. 13722 (1893).

nutzten Stromquelle Verwendung finden kann. Das vom Natrium befreite Quecksilber passiert nach dem Austritt aus dem Gefässe *B* ein Kühlgefäss *C* und gelangt dann zur Pumpe, welche es wieder durch das Rohr *e* in das Gefäss *A* zurückdrückt. Die im Gefässe *B* stattfindende Zersetzung des Amalgams kann auch zur Darstellung von Ammoniak benutzt werden[1]). Man ersetzt hierzu das Wasser durch eine Lösung von Natriumnitrat, welches durch den bei der Zersetzung des Amalgams freiwerdenden Wasserstoff zu Ammoniak reduziert wird. — Die Kellner'schen Vorschläge haben sich in der Praxis sehr gut bewährt und es wird schon seit längerer Zeit in Hallein und in Clifton (Lancashire) Natronhydrat und Chlor nach denselben fabriksmässig gewonnen, während grössere Anlagen in Golling bei Hallein und in Borregaard (Norwegen) der Vollendung entgegen sehen. Neuerdings hat Kellner[2]) noch einen andern, sehr interessanten Apparat construiert, welcher darauf beruht, dass das als Kathode dienende Quecksilber, ohne selbst bewegt zu werden, mittels eines Schiebers abwechselnd in den Elektrolysierraum und in den zur Zersetzung des gebildeten Amalgams dienenden Raum gebracht wird. Der Apparat (Fig. 10) besteht aus einem

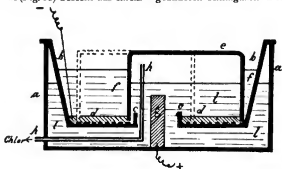


Fig. 10.

zur Aufnahme der Salzlösung *l* dienenden Kasten *a*, in welchem ein in die Lösung tauchender Trog *b* eingehängt ist. Der Trog besitzt am Boden eine Öffnung, deren Ränder *c* erhöht sind, wodurch die auf dem Boden des Troges befindliche, als Kathode dienende Quecksilberschicht *d* am Herausfliessen gehindert wird. Über die Öffnung des Troges ist eine aus nicht leitendem Material gefertigte, in das Quecksilber eintauchende Glocke *e* gestülpt, die breiter als die Öffnung ist und daher auf dem Boden des Troges hin und her bewegt werden kann. Sie bildet also einen völligen Abschluss des innern, mit dem Elektrolysierraum in Verbindung stehenden Teiles des Troges. In dem ausserhalb der Glocke befindlichen Raume des Troges steht über dem Quecksilber die zur Zersetzung des Amalgams bestimmte Flüssigkeit *f* (Wasser, Säure u. s. w.). — *g* ist die zweckmässig durch die Öffnung in den Trog hineinragende Anode, *h* die zur Ableitung des entwickelten Chlors dienende Röhre. Während der Elektrolyse wird nun die Glocke hin und her geschoben, sodass das Quecksilber abwechselnd in Berührung entweder mit der Salzlösung, wobei es sich mit Natrium beladet, oder mit der Zersetzungsflüssigkeit gelangt, an welche es das aufgenommene Natrium wieder abgiebt. Um beim Verschieben der Glocke das Durchgehen des Quecksilbers unter ihr her zu erleichtern, bezw. ein Verdrängen des Quecksilbers zu verhüten, sind entweder im Rande der Glocke Ausschnitte, oder im Boden des Troges Nuten *k* angebracht. — Durch ausserordentliche Einfachheit zeichnet sich das Elektrolysierverfahren Castners[1]) aus. Das Verfahren beruht ebenfalls auf der Verwendung von Quecksilber als Kathode und Zersetzung des gebildeten Amalgams. Der Apparat (Fig. 11) besteht aus einem Gefässe *A*, welches durch

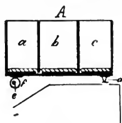


Fig. 11.

[1]) D. R. P. 80300.
[2]) D. R. P. 80212.

[1]) D. R. P. 77064. Engl. P. 16064 (1892) und 10584 (1893).

zwei Scheidewände in drei Kammern *a*, *b* und *c* geteilt wird. Die Scheidewände ragen in Aussparungen des Bodens des Gefässes *A* hinein, sodass kleine Spalten die Kommunikation zwischen den Kammern erhalten. Der Boden des Gefässes *A* ist mit einer 3 mm hohen Schicht Quecksilber bedeckt, welche also die Spalten schliesst und die Kammern von einander absperrt. Die Kammern *a* und *c* enthalten die Salzlösung und je eine Kohlenanode, die mittlere Kammer *b* dagegen Wasser und die eiserne Kathode. Das Quecksilber dient also als Diaphragma und fungiert zugleich den Kohlenanoden gegenüber als Kathode und der Eisenkathode gegenüber als Anode. Um nun die für den guten Erfolg des Verfahrens richtige Zirkulation des Quecksilbers zu beschleunigen, wird der Apparat an seiner einen Seite abwechselnd um 3 mm über und unter die Horizontale geschaukelt, was dadurch erzielt wird, dass er an einer Seite auf Schneiden oder kugelig abgerundeten Zapfen *d* und an der andern Seite auf der exzentrisch auf der rotierenden Welle *e* befestigten Scheibe *f* ruht. Die Geschwindigkeit der Welle bezw. der Exzenter wird so reguliert, dass das Quecksilber bezw. Amalgam Zeit findet, ins Niveau zu gelangen.

Dieses Verfahren, nach welchem in den Werken der Aluminium-Company in Oldbury gearbeitet wird, hat sich im Betriebe ausgezeichnet bewährt und dürfte nach den bisherigen Erfahrungen in Bezug auf Stromausbeute, Reinheit der Produkte und Rentabilität zu den besten der neuern Vorschläge auf dem Gebiete der elektrolytischen Alkaliindustrie gehören.[1])

Schliesslich möge noch der von Vautin[2]) vorgeschlagene Apparat Erwähnung finden. Derselbe beruht auch auf dem Prinzip, unter Anwendung einer beweglichen Metallkathode eine Legierung des Kathodenmetalls mit dem ausgeschiedenen Alkalimetall zu erhalten, welche dann ausserhalb des eigentlichen Elektrolytiergefässes durch Wasser zersetzt wird; es wird dabei aber statt des kostspieligen Quecksilbers das wohlfeilere Blei benutzt, und das Salz nicht in Lösung, sondern in geschmolzenem Zustande elektrolysiert. In einem eisernen, mit Chamotte ausgefütterten Kessel oder auf einem, in Figur 12 (schematisch) gezeichneten, Flammofenherde *a* wird das Alkalichlorid *b* bis zum Schmelzen erhitzt. Auf dem Boden des Gefässes bezw. auf der Herdsohle befindet sich das als Kathode dienende geschmolzene Blei *c*. Die

[1]) Vergl. hierzu diese Zeitschrift 1894, 11, 224.
[2]) D. R. P. 78001. Engl. P. 13568 und 20404 (1893).

in das geschmolzene Salz eintauchenden Kohlenanoden *d* sind zum Schutze gegen die Feuergase und zur Ableitung des Chlors mit Thonröhren *e* umgeben. Das geschmolzene Blei vermag grosse Mengen der Alkalimetalle aufzunehmen. Wenn es sich bis zu einem gewissen Grade angereichert hat, wird es in ein Wasserbad abgelassen. Oder der Schmelzkessel steht durch ein Rohr mit einem Hülfskessel in Verbindung, wie in Fig. 12 dar-

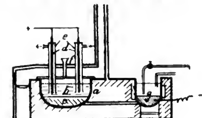


Fig. 12.

gestellt ist. Das Alkalimetall diffundiert durch das Blei sehr rasch hindurch; die erhaltene Legierung wird regelmässig aus dem Hülfskessel *g* ausgeschöpft. Das Trichterrohr *f* dient zum Nachfüllen von Blei und Salz. Um das Eisen des Schmelzgefässes *a* gegen das Chlor zu schützen, schlägt Vautin vor, es zunächst mit einer Schicht von geschmolzenem Kochsalz zu bekleiden und dann zur Elektrolyse ein niedriger als Kochsalz schmelzendes Gemisch von diesem mit Chlorkalium zu benutzen, dessen Schmelztemperatur nicht bis zum Schmelzpunkt des Kochsalzes gesteigert wird. Die Kochsalzschicht soll dann als schützender Email dienen. Die Alkalibleilegierung ist nach dem Erkalten eine graue, zerreibliche Masse, die von Wasser zersetzt wird, wobei das Blei als Pulver abgeschieden wird; es wird in diesem Zustande von der Natronlauge nicht oxydiert, da es wahrscheinlich noch kleine Mengen Natrium zurückhält. Die Zersetzung kann auch mittels Wasserdampf direkt im Hülfskessel *g* erfolgen.

Hulin[1]) stellt durch Elektrolyse geschmolzener Alkalichloride Legierungen der Alkalimetalle mit Schwermetallen dar, indem er mehrere Anoden benutzt, von welchen die eine aus Kohle und die andern aus dem Schwermetalle oder aus einem Oxyde desselben und Kohle bestehen.

Um diese Legirungen mittels Wasserdampf gefahrlos zesetzen zu können, hat er[2]) einen besonderen Apparat konstruirt, welcher

[1]) D. R. P. 79435.
[2]) D. R. P. 80398.

darauf beruht, dass die geschmolzene Legierung in einer Wasserstoffatmosphäre durch Wasserdampf oberflächlich oxydiert wird, worauf dann die weitere Zersetzung der Legierung ausschliesslich durch das von der gebildeten Alkalihydratschicht absorbierte Wasser erfolgt. —

Im Anschluss an die im Vorstehenden beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Alkalihydraten und Chlor sei ein Verfahren Kellners[1]) erwähnt, die chemische Energie des Chlorgases resp. seine Reaktionsfähigkeit dadurch zu steigern, dass es in trocknem Zustande der Einwirkung eines hochgespannten, rasch umkehrenden Wechselstroms oder eines häufig absetzenden Gleichstroms in Form von „dunkler Entladung" oder als „Funkenstrom" ausgesetzt wird. Einen dazu dienenden Apparat zeigt Fig. 13. In einem

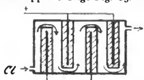


Fig. 13.

geschlossenen Kasten sind dünnwandige, mit verdünnter Schwefelsäure oder einem andern, gut leitenden Körper gefüllte Glaszellen, welche die Elektroden enthalten, so angeordnet, dass zwischen ihnen ein Kanal zum Durchleiten des Gases frei bleibt. Durch den durch das Gas als dunkle Entladung hindurchgehenden Strom wird seine Reaktionsfähigkeit (z. B. Bleichkraft) bedeutend gesteigert. —

Es erübrigt nun noch, etwas näher auf die Herstellung von Chloraten und von Hypochloriten bezw. Bleichflüssigkeiten bezweckende Vorschläge einzugehen.

Sowohl Häussermann und Naschold[2]) als auch Öttel[3]) suchten durch eingehende Versuche die bei der Bildung von Kaliumchlorat durch Elektrolyse von Chlorkalium stattfindenden Vorgänge und die günstigsten Versuchsbedingungen zu ermitteln, die Erstern unter Anwendung von Diaphragmen, der Letztere unter Vermeidung von solchen. Bei Anwendung von Diaphragmen wird am zweckmässigsten eine konzentrierte, auf 80° erwärmte Lösung von Chlorkalium elektrolysiert und die Anodenflüssigkeit durch beständig zufliessende Kalihydratlösung (wozu die Kathodenflüssigkeit selbst verwendet werden kann,) stets alkalisch gehalten. Die Ausbeute lässt sich bis auf 67 % der Theorie steigern. Als Anodenmaterial erscheint Platin am besten, vielleicht lässt sich aber auch Blei oder Bleisuperoxyd verwenden. Nach den Untersuchungen Öttel's ist die Anwendung von Membranen ganz überflüssig, wenn der Elektrolyt stets alkalisch gehalten wird. Durch Elektrolyse einer Chlorkaliumlösung, die 200 gr des Salzes und ausserdem 20 gr Kalihydrat im Liter enthält, lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur, einer Stromdichte von 700 Amp. auf 1 qm und einer Badspannung von 3.3 Volt eine Ausbeute von 52 % der Theorie erzielen. Alkalität, Stromdichte und Temperatur stehen bei dem Prozesse in einem solchen Zusammenhang, dass, wenn zwei dieser Faktoren festgelegt sind, durch zweckmässige Wahl des dritten stets eine gleich günstige Ausbeute an Chlorat erreicht werden kann.

Einen zur Elektrolyse dienenden Apparat beschrieb Hurter[1]). Er benutzt gusseiserne, durch Thonrohre *a* (Fig. 14) mit einander in

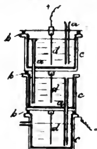


Fig. 14.

Verbindung stehende, in Serien geschaltete, durch Isolierringe *b* isolierte Gefässe *c*, die als Kathoden dienen und innen mit einer aus Cement und Sand bestehenden, durch vorheriges Zumischen von Kochsalz und nachheriges Auslaugen des letztern porös gemachten Ausfütterung versehen sind. Als Anoden *d* dienen Platinbleche. Die Erwärmung erfolgt durch Dampf oder hohe Stromdichte. — Ein eigenartiges Verfahren empfehlen Gibbs und Franchot[2]). Sie benutzen als Kathode ein mit dem zugehörigen Oxyd überzogenes Metallnetz oder -Sieb, z. B. aus Kupfer. Wenn das Oxyd völlig reduziert ist, wird die Kathode herausgenommen und durch Erhitzen wieder oxydiert; gleichzeitig wird der Elektrolyt abgelassen und das gebildete Chlorat auskrystallisieren gelassen.

[1]) D. R. P. 69780.
[2]) Chem. Ztg. 1894. 46. 857.
[3]) Ztschrft. f. Eltech. u. Elchem. 1894. I. 354. 358, 474.

[1]) Engl. P. 15396 (1893).
[2]) Engl. P. 4869 (1893).

Als Anodenmaterial dient Kohle oder Platin. — Die Erwärmung des Elektrolyten sucht Straub[1]) durch Erwärmung der Elektroden zu erreichen. Er wählt die letztern entweder hohl und erwärmt sie von innen durch Dampf oder heisses Wasser, oder er bringt sie nur auf einer Seite mit dem Elektrolyten in Berührung z. B. als Wände von Kammern, und erhitzt sie von der andern Seite aus. — Ausser der schon länger bestehenden Anlage zur elektrolytischen Gewinnung von Kaliumchlorat in Vallorbes (Jura) sowie einer solchen in Saint Jean de Mauxienne (Savoyen) ist kürzlich eine mit bedeutender Kraft arbeitende in Mansboe in Dalekarlien dem Betriebe übergeben worden. —

Die elektrolytische Zersetzung von Kochsalzlösungen zum Zwecke der Herstellung von Natriumhypochlorit ist in der Grosspraxis ausschliesslich auf die Gewinnung von Lösungen dieses Salzes als Bleichflüssigkeiten beschränkt geblieben, hat sich aber in der Bleichereitechnik ausgezeichnet bewährt und bereitet schon jetzt der Anwendung des Chlorkalks scharfe Konkurrenz, vornehmlich in Gestalt des schon ältern Verfahrens von Hermite. Geeignete Apparate zur Herstellung von Bleilaugen schlugen Gebauer & Knöfler,[2]) sowie Kellner[3]) vor. Über den Apparat der Erstern, welcher aus plattenförmigen Elektroden besteht, die mit zwischenliegenden, isolierenden Rahmen (nach Art der gewöhnlichen Filterpressen) Kammern bilden, ist ebenso wie über seine Vorteile und Betriebsergebnisse schon in dieser Zeitschrift I, 1894, 8 ausführlich berichtet worden. Der Apparat von Kellner besteht aus einem geschlossenen Kasten, an dessen gegenüberliegenden Seitenwänden mit Nuten versehene Leisten angebracht sind, in welche die zweckmässig aus Kohle und aus einseitigen platinierten Metallplatten bestehenden Elektroden so angebracht sind, dass ihre freien Enden in den zwischen zwei gegenüberbefindlichen Leisten liegenden Raum hineinragen, Fig. 15. Die erste und

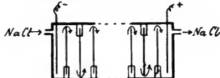


Fig. 15.

die letzte Elektrodenplatte sind mit den Stromzuleitungen verbunden. Die mittlern Elektroden, die den Apparat in Zellen teilen, wirken also beiderseitig, nach der einen Seite als Anoden, nach der andern als Kathoden; der ganze Apparat bildet also eine Reihe von auf Spannung hinter aneinander geschalteten Zellen. Damit nicht ein Teil des Stromes von einer Elektrode unter dem freistehenden Ende der nächsten direkt zur zweitnächsten Elektrode geht, also ein Stromverlust entsteht, sind die Platten in den Leisten befestigt. Dadurch dass man die Kochsalzlösung rasch durch den Apparat durchströmen lässt, bringt man das entstehende Chlor unmittelbar mit dem gebildeten Natronhydrat in Berührung und Reaktion, und vermeidet die reduzierende Wirkung des ebenfalls frei werdenden Wasserstoffs. Der innere Widerstand ist äusserst gering; zum Betriebe eignet sich jede (also auch eine Licht-) Dynamomaschiene. Eine zum Einsetzen in die mit verdünnter Kochsalzlösung gefüllten Bleichholländer bestimmte vereinfachte Abänderung[1]) dieses Apparats besteht aus einer Anzahl von auf einer Seite platinierten Platten, die durch Stäbe aus isolierendem Material zu einem System, einem „Bleichblock" verbunden sind und von welchen die erste und die letzte mit den Stromleitungen in Verbindung stehen, Fig. 16. Das

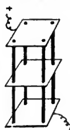
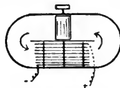


Fig. 16.

zu bleichende Material passiert selbst stetig zwischen den Elektroden durch. Fig. 17


Fig. 17.

zeigt die Anordnung im Holländer. — Hargreaves und Bird[2]) konstruierten auch einen Apparat zur Darstellung von Hypochloritlaugen, welcher auf ähnlichem Principe beruht,

[1]) D. R. P. 73662.
[2]) D. R. P. 80617. Engl. P. 5778 (1893).
[3]) D. R. P. 76115. Engl. P. 13723 (1893).

[1]) D. R. P. 77128. Engl. P. 19542 (1893).
[2]) Engl. P. 835 (1894).

wie ihr oben erwähnter, zur Herstellung von Alkalihydraten dienender Apparat.

Anhangsweise möge noch eines Vorschlags Kellners[1]) gedacht werden, das bei der Ammoniaksodafabrikation abfallende Chlorcalcium durch den Strom in Chlor und Kalkhydrat, welches letztere in den Betrieb zurückkehrt, zu zerlegen. Die Kathoden bestehen aus rotierenden, kreisförmigen Eisenscheiben, welche durch die gemeinsame Welle den Strom empfangen und an den scharfen Kanten von dazwischen angebrachten Rinnen schleifen. Die letztern schaben das sich an den Kathoden ansetzende Kalkhydrat ab und führen es fort; die aus Kohle bestehenden Anoden sind zwischen den Kathoden angebracht und von Diaphragmen umgeben. —

Auf dem Gebiete der elektrolytischen Darstellung der Alkalimetalle selbst sind in der letzten Zeit wichtigere Neuerungen nicht zu verzeichnen; die der fabrikmässigen Gewinnung derselben im Wege stehenden grossen Schwierigkeiten scheinen noch nicht gehoben zu sein. Sehr beachtenswert ist Borchers systematische Darstellung der für die Fabrikation der Alkalimetalle geeigneten Bedingungen und Apparate (Zeitschrift für angewandte Chemie 1893, 486), auf welche hier verwiesen sein möge. —

DEPOLARISATION DER ELEMENTE DURCH LUFT.

Von *H. Steinach.*

In der Zeitschrift „Neueste Erfindungen und Erfahrungen" bringt G. Fr. Simon den Vorschlag, die Kohlen in den galvanischen Elementen dadurch dauernd zu depolarisieren, dass er in die hohl gestalteten Kohlen Luft einbläst, welche an der Kohlenoberfläche austritt und hier depolarisierend wirkt. Der Verfasser schreibt überhaupt der ursprünglich in den Kohlen vorhandenen Luft eine kräftige Depolarisation zu und sagt, dass, nachdem die in der Kohle verhandene Luft verbraucht ist, das Element polarisiert erscheine. Wenn dem nun entgegenzuhalten ist, dass die Kohlen meist nass, also ohne Luft verwendet werden, so bleibt doch bestehen, dass man durch die Einführung des Sauerstoffes der Luft je nach Zusammensetzung des Elementes ein kräftiges Depolarisationsmittel schafft, und dass man auch rein mechanisch verhindert, dass sich Wasserstoffbläschen auf der rauhen Oberfläche ansetzen und dieselben polarisieren.

Diese Gründe haben mich schon voriges Jahr veranlasst, ausgedehnte Versuche anzustellen, die aber alle an der Porosität der Kohle scheiterten. Soll nämlich der Luftaustritt gleichmässig über die ganze Kohlenfläche verteilt sein, und in feinster Form stattfinden, also ökonomisch bleiben, so erfordert dies eine ausserordentlich feinporige Kohle, deren Herstellung mir damals nicht gelungen ist; unter anderem versuchte ich es mit wiederholtem Tränken der Kohle mit dicker Zuckerlösung und nachherigem Ausglühen, selbstverständlich auch mit Theer u. s. w.

Die Kohle blieb immer noch äusserst luftdurchlässig und verbrauchte im Betrieb für die Praxis unmögliche Luftquantitäten. Falls also der genannte Herr Verfasser hier eine Lösung der technischen Schwierigkeit gefunden haben sollte, so würden wir demselben sehr dankbar dafür sein müssen.

Derselbe giebt jedoch über die Herstellung der Kohle nur an, dass sich auch eine Tränkung mit Palladiumchlorür und nachheriges Ausglühen empfiehlt.

ÜBER DIE EINRICHTUNG ELEKRTOCHEMISCHER LABORATORIEN.

Von *Dr. M. Krüger.*

II. Spezieller Teil.

(Fortsetzung.)

Etwas umständlicher, aber dafür umso sicherer und rationeller gestaltet sich die Einrichtung, wenn der Laboratoriumsbetrieb von Akkumulatoren geleistet werden soll, deren Ladung durch eine Dynamomaschine zu bewerkstelligen ist. Hier werden wir je nach den zu befriedigenden Bedürfnissen zwei kleine Akkumulatorenbatterien oder eine grosse Batterie anzuschaffen haben.

Ersterer Fall trifft für solche Laboratorien zu, die sich nur mit quantitativen Metallbestimmungen oder ähnlichen Versuchen mit geringem Spannungsbedarf beschäftigen.

[1]) Ö. U. P. $\frac{48:70}{9362}$.

Hierzu genügen 2 kleine Batterien von 2 oder 3 hintereinander geschalteten Akkumulatorenzellen, die abwechselnd geladen und entladen werden, sodass der Betrieb ohne Störung und Aufenthalt vor sich gehen kann. Zur Verfügung steht dann in den Akkumulatoren eine Spannung von 4—6 Volt, dabei kann aber mit der Maschine direkt eine Reihe anderer Versuche mit höherer Spannung ausgeführt werden, wenn die Maschine hierfür eingerichtet ist. Je nach der Art der Ausführung der Maschinenanlage lässt sich dann entweder nur laden, oder direkt Maschinenstrom verbrauchen, während die andere Akkumulatorenbatterie arbeitet, oder aber es kann sowohl geladen als direkt von der Maschine Strom entnommen werden. Letztere Anordnung ist, weil vielseitiger, auch empfehlenswerter. Diese beiden Möglichkeiten sind in den Figuren 18 und 19 skizziert.

passender, an den Verbindungskabeln *kk* befestigter Stöpsel sowohl mit der Maschine als auch mit der zur Entladung dienenden Akkumulatorenleitung *AL* verbunden werden. Das Voltmeter *V* dient zur Ablesung der an der Ladeleitung herrschenden Spannung, der Nebenschlussregulator *NR* gestattet vom Schaltbrett aus die Stromgrössen der Dynamo nach Bedarf zu regulieren.

Die in Fig. 19 gezeichnete Anordnung bietet die Möglichkeit, zugleicherzeit die Ladung einer Akkumulatorenbatterie vorzunehmen, als auch in die Maschinenleitung *ML* direkt Strom zu senden. Zu diesem Zwecke sind 2 Hauptstromregulatoren HR_1 und HR_2 vorhanden, ersterer zur Regulierung des direkten Maschinen-Stromes, letzterer zur Erzielung der für die Akkumulatoren nötigen Ladestromstärke bei beliebig hoher Spannung im Maschinenstromkreise. Der Gesamtstrom

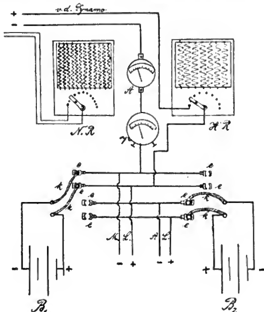


Fig. 18.

Nach dem Schaltungsschema Fig. 18 passiert der von der Dynamo kommende Hauptstrom das Ampèremeter *A* und einen Hauptstromregulator *HR*, letzteren für den Fall, dass der Maschinenstrom direkt benutzt werden soll. Die Hauptstromleitung endigt in Schienen, von welchen nach *ML* die Leitung für den direkten Maschinenstrom abzweigt. Die Batterien B_1 und B_2 können vermittelst in die Einschaltöffnungen *ee*

wird durch das Ampèremeter A_1, der Ladestrom durch das Instrument A_2 gemessen.

Durch den Voltmeterumschalter *VU* lässt sich das Voltmeter mit mehreren Punkten der Leitung einzeln verbinden, damit die Kenntnisnahme der verschiedenen Spannungen ermöglicht wird. Zur Vornahme der Ladung und Entladung der Batterien B_1 und B_2 dient der Ladeumschalter *U*, welcher eine Reihe von Quecksilbernäpfen enthält, zu

denen die Verbindungen der Ladeleitung, der Entladeleitung und der beiden Akkumulatorenbatterien führen. Der Deckel des Ladeumschalters DU ist so eingeriehtet, dass durch richtiges Aufsetzen desselben z. B. B_1 geladen und B_2 entladen oder nach Verstellen desselben nunmehr B_2 geladen und B_1 entladen werden kann. Es sind zu diesem Zweck Drähte in den aus Holz gefertigten Deckel eingelegt, deren Enden senkrecht nach unten hervorstehen und genau in die entsprechenden mit Quecksilber gefüllten Näpfchen passen.

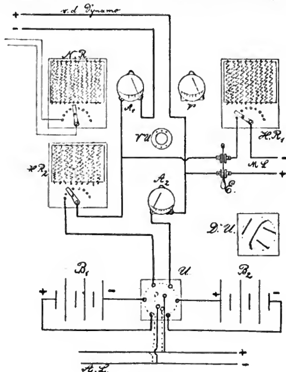


Fig. 19.

Eine derartige einfache Anlage für die Ausführung von elektrolytischen Analysen besteht im Centrallaboratorium der Aktiengesellschaft für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation zu Stolberg und in Westfalen. (Zts. f. Elektrochemie 1894/95 S. 530). Das ganze Schaltungsschema ist in Fig. 20 reproduziert. Der von der Dynamomaschine D gelieferte Strom, welcher bis zu 60 Amp. bei 12 Volt liefert und durch den Nebenschlussregulator NR beliebig verändert werden kann wird zu einem Schaltbrett geleitet. Hier passiert der + Strom zuerst einen Hauptstromregulator HR, und das Ampèremeter A_1 und geht zu dem einen Knopf des Ladeumschalter LU, der — Strom nach Passieren eines selbstthätigen Ausschalter S (für den Fall, dass die Spannung der Maschine unter die der Akkumulatoren sinken sollte, angebracht) zum andern Knopf des Ladeumschalters. Vor diesem sind noch Abzweigungen, welche zu Klemmen a und b führen und die Abnahme des direkten Maschinenstromes gestatten. Vom Ladeumschalter führen Leitungen zu zwei Akkumulatorenbatterien B^{I} und B^{II} und ein zweipoliger Umschalter gestattet die eine oder andere Batterie an die Ladeleitung zu legen. Diese Akkumulatorenleitungen führen zugleich zum Entladeumschalter EU, wo ebenfalls ein doppelpoliger Umschalter die Verbindung der einen oder andern Batterie mit den Verteilungsschienen bewerkstelligt. In den Entladestromkreis sind zur Regulierung und Messung des Stromes ein Hauptstromregulator HR_2 und ein Ampèremeter A_2 eingeschaltet. Der Voltmeter-Umschalter VU ermöglieht

die Einschaltung der Punkte, wo die Spannung gemessen werden soll, auf das Voltmeter V_2. Die Elektrolysen sind alle parallel zu einander geschaltet, eine Strommessung jeder einzelnen Elektrolyse ist also unmöglich. Mit dieser Anlage lassen sich nun verschiedene Kombinationen vornehmen. Es kann 1. der Maschinenstrom direkt bei *a* und *b* abgenommen werden, 2. die Batterie B^{II} geladen und B^{I} entladen, 3. eine Batterie und der Maschinenstrom miteinander verwendet werden, wenn Lade- und Entladeumschalter auf denselben Kontakten sich befinden.

Die Anlage ist besonders deshalb so einfach, weil nur Arbeiten gleicher Art ausgeführt werden.

Sollen aber in einem elektrochemischen Laboratorium die verschiedensten Versuche gleichzeitig ausgeführt werden, dann muss eine grosse Akkumulatorenbatterie aufgestellt werden, welche durch eine Dynamo geladen wird und durch Zerlegung in eine Reihe von Einzelbatterien die verschiedensten Spannungen abzunehmen gestattet. Für eine Zelle kann man rund 2 Volt Spannung annehmen, es sind also halb so viel Elemente zusammenzuschalten, als man Volt Spannung braucht. Die Dynamomaschine muss, wenn die ganze Batterie in Hintereinanderschaltung geladen werden soll, so konstruiert sein, dass sie die bei der Ladung sich erhöhende Spannung der Akkumulatoren ohne Schaden zu nehmen liefern kann. Für 30 Elemente beträgt z. B. am Anfang der Ladung die Spannung 60—64 Volts, am Ende 75—81 Volts.

Die ganze Anlage ist sehr einfach zu gestalten. Die von den einzelnen Gruppen der Zellen wegführenden Poldrähte werden zu den Einschaltungsvorrichtungen (näheres darüber im 2. Kapitel) geleitet, bei der Ladung werden alle Gruppen in Hintereinanderschaltung vereinigt. Nun aber wird sich der Verbrauch an Strom in den einzelnen Gruppen nur in den seltensten Fällen so gleichartig verhalten, dass bei der Ladung alle Zellen gleichzeitig zur Gasentwicklung kommen. Es wäre aber schädlich, die geladenen Zellen noch weiter an der Ladung teilnehmen zu lassen, weshalb man Vorkehrungen zu treffen hat, um sie nach vollendeter Ladung aus dem Stromkreis entfernen zu können, ohne denselben zu unterbrechen. Man kann dann zweierlei Wege einschlagen, 1., indem man die geladenen Zellen im Stromkreis ausschaltet und entweder die restierenden mit verringerter Spannung weiter ladet, oder anstelle der Zellen einen entsprechenden Widerstand einschaltet, damit die Stromverhältnisse in der Maschine unverändert bleiben; 2. dass man die Ladestromstärke verringert, wenn eine genügende Anzahl Zellengruppen nahe an der Vollendung der Ladung sind, und dafür auf noch nicht so weit vorgeschrittene Zellengruppen eine Zusatzmaschine mit der Differenz der normalen und der von der ersten Maschine geleisteten Ladestromstärke arbeiten lässt.

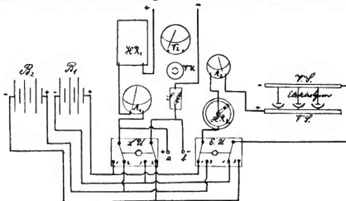


Fig. 20.

In der Praxis gelangt man hierbei etwa zu folgenden Ausführungen. Betrachten wir zuerst den 1. Fall mit der speziellen Anordnung, dass für die ausgeschalteten Zellengruppen entsprechende Widerstände eingeschaltet werden sollen. Die Polenden der einzelnen Zellen oder Zellengruppen werden zu einem neben den Zellen hinlaufenden langen, schmalen Schaltbrett geführt, auf dem die nötigen Schaltvorrichtungen angebracht sind. Diese können je nach dem zu machenden Aufwand einfacher oder eleganter eingerichtet sein. Eine einfache Anordnung ist in Fig. 21 skizziert. In dem Schaltbrette sind eine Reihe Quecksilbernäpfe angebracht,

von denen die obern z. B. mit dem positiven Pol, die untern mit dem negativen Pol der



Fig. 21.

einzelnen Gruppen in Verbindung stehen. Für gewöhnlich sind die negativen und positiven Enden aufeinanderfolgender Gruppen durch eingestellte dicke Drähte *s* in Verbindung, wodurch die Hintereinanderschaltung der ganzen Batterie erzielt wird. Soll nun eine Gruppe ausgeschaltet und durch einen entsprechenden Widerstand *w* ersetzt werden, so wird man denselben zuerst in das positive Näpfchen dieser Gruppe und in das positive der darauffolgenden Gruppe einsetzen und dann das Verbindungsstück *s* entfernen. Während dieser kurzen Zeit ist allerdings die auszuschaltende Gruppe durch den Widerstand *w* geschlossen, der dabei entstehende Strom übersteigt aber nicht die Entladestromstärke der betreffenden Gruppe, wenn man nur dafür sorgt, dass der Widerstand *w* bei der Ladestromstärke die den geladenen Akkumulatoren zukommende Spannung vernichten kann. Sei z. B. die Ladestromstärke 20 Amp., die Spannung einer aus 4 Zellen bestehenden geladenen Gruppe 10 Volt, so muss der Widerstand 0,5 Ohm betragen, denn da

$$\frac{i}{e} = w, \text{ ist}$$

$$\frac{10}{20} = 0{,}5 \text{ Ohm.}$$

Ist das Verbindungsstück *s* aber herausgenommen, dann geht der Ladestrom unter Umgehung der ausgeschalteten Gruppe in unveränderter Weise durch die übrigbleibenden Gruppen. So können 2, 3 und mehr Gruppen ausgeschaltet werden, man muss nur für Einsetzung der richtigen Widerstände Sorge tragen.

Eine elegantere Einrichtung unter Verwendung von Umschaltehebeln und Reibungskontakten ist in den Figuren 22—25 angegeben. Während Fig. 22 das Gesamtbild zeigt, ist in Fig. 23 die genauere Schaltungsweise angegeben. Fig. 24 und 25 stellen

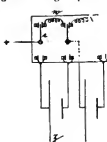


Fig. 23.

den Kontaktapparat in verschiedenen Ansichten dar. Die Poldrähte der verschiedenen



Fig. 24.



Fig. 25.

Gruppen sind in der in Fig. 23 angedeuteten Weise zu den mittleren resp. unteren Kontakten geführt. Zwischen den obern Kontakten befinden sich die den Zellengruppen entsprechenden Widerstände fest eingeschaltet. Die obern und untern Kontakte bestehen aus 2 von einander etwas entfernten federnden Metallzungen *k*, welche durch Einschalten des mit Metallschneiden *s* versehenen Hebels *e* leitend verbunden werden. Zwischen den aufeinanderfolgenden halbseitigen Metallzungen je zweier obern Kontakte sind nun die Widerstände eingeschaltet, es kann also nur dann ein Strom durch dieselben gehen, wenn der Kontakthebel nach oben geschlagen wird. Dieser Kontakthebel ist so ausgeführt, dass er ohne Unterbrechung arbeitet, das heisst, er hat beim Umlegen den andern Kontakt schon geschlossen, bevor er den ersten vollständig verlassen hat. Es sind also mit dem Kontakthebel 3 verschiedene Stellungen möglich. 1. Kontaktschluss mit dem untern Kontakt, 2. mit dem obern Kontakt, 3. mit

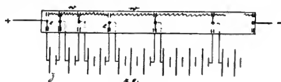


Fig. 22.

beiden Kontakten. Die Handhabung der ganzen Einrichtung dürfte nunmehr leicht verständlich sein. Die Hintereinanderschaltung der ganzen Batterie erfolgt durch Einschalten aller Kontakthebel nach unten. Soll eine geladene Gruppe ausgeschaltet werden, z. B. die 2. Zelle in Fig. 22, so wird der die Verbindung mit der ersten Zelle herstellende Hebel auf die 3. Stellung gebracht und sodann der andere die Verbindung mit der dritten Zelle oder Gruppe bewerkstelligende Hebel nach oben geschlagen, also in Stellung 2 gebracht. Es ist dann nur momentan die Zelle durch den Widerstand geschlossen worden, um sogleich ausgeschaltet zu sein. Wie ersichtlich, geht der Strom ungestört weiter. In gleicher Weise wird mit jeder andern Gruppe zu verfahren sein (siehe 5. Gruppe Fig. 22).

Dass auf diese Weise mit der fortschreitenden Ausschaltung von Gruppen unnützerweise Kraft verbraucht wird, ist einzusehen, und es wird ökonomischer sein, die

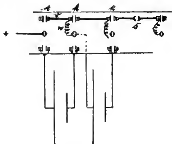


Fig. 26.

ausgeschalteten Zellen nicht durch einen Widerstand zu ersetzen, sondern eine direkte Verbindung über diese auszuführen wodurch die Spannung an der Maschine entsprechend erniedrigt werden kann. Die hierzu notwendige Einrichtung ist ähnlich wie die letzt erwähnte und in Fig. 26 skizziert. Anstatt der Widerstände befinden sich zwischen den halbseitigen

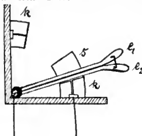


Fig. 27.

Metallzungen zweier nebeneinander liegenden Kontakte Messingschienen *v*. Der Einschalthebel muss hier mit Unterbrechung arbeiten und besteht aus 2 Hälften, die einzeln oder zu gleicher Zeit bewegt werden können (Fig. 27). Der Widerstand *w* darf erst dann eingeschaltet werden, wenn man die betreffende Zelle ausschalten will. Da dies ziemlich umständlich ist, bringt man den Widerstand fest zwischen den obern und untern Kontakt an und unterbricht lieber die Messingschienen durch eine Einschaltöffnung *s*. Die Ausschaltung einer Zelle oder Zellengruppe geschieht dann folgendermassen. Es wird zuerst die obere Hälfte des die Verbindung der betreffenden Gruppe mit der vorhergehenden herstellenden Kontakthebels nach oben geschlagen, dann der Widerstand, resp. der Stöpsel bei *s* eingeschaltet und zuletzt der ganze Kontakthebel, der die Verhindung mit der dritten Gruppe bewerkstelligt, auf einmal hinaufgeschlagen. Auf diese Weise ist ein schädlicher Kurzschluss vollständig ausgeschlossen.

Da es sich am einfachsten erweist, die Abstufung der Spannung nicht durch Zerlegung der Batterie, sondern in der Weise zu erreichen, dass man immer von der ersten Zelle ausgehend 2, 3, 5 etc. Elemente abschaltet (s. Fig. 28), so werden unter gewöhn-

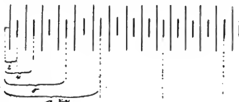


Fig. 28.

lichen Umständen die ersten Zellen resp. Zellengruppen successive mehr entladen sein, als die nachfolgenden. Es muss daher die letzte Zellengruppe am schnellsten geladen sein, dann folgt die nächste u. s. f. In diesem Fall, der als der rationellste anzusehen ist, benötigt man blos eines Zellenschalters, um bei der Ladung die bereits geladenen Zellen abzuschalten. Ein solcher Zellenschalter ist in Fig. 29 abgebildet. Die Kurbel *K* mit dem durch einen Widerstand verbundenen sonst aber isolierten blinden Kontakthebel *k* bewegt sich über eine Reihe von Kontakten hinweg. Die Kontakte *P* sind mit den einzelnen in Hintereinanderschaltung befindlichen Zellen verbunden, die Kontakte *p* sind blinde Kontakte und dienen dazu, eine Unterbrechung des Stromes beim Bewegen der Kurbel zu

verhindern, ohne dass zugleich Kurzschluss in der abzuschaltenden Zelle entsteht. Bewegt sich nämlich die Kurbel über *P* hinweg (der

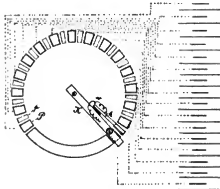


Fig. 29.

Hilfskontakt *k* befindet sich dann auf *p*), so kommt dieselbe auf *p*, der Hilfskontakt dagegen auf das nächste *P*. Bei der Ausführung dieser Bewegung befinden sich in einem Zwischenstadium *K* noch auf *P*, *k* dagegen schon auf dem nächsten *P*. Da aber beide durch den Widerstand *w* verbunden sind, der für die Entladestromstärke der Zellen eingerichtet ist, so kann nur ein Entladungsstrom dieser Grösse die Zelle passieren, aber kein Kurzschluss eintreten. Bei der weitern Fortbewegung wird *K* auf dem nächsten *P* sich befinden, die erste Zelle ist also abgeschaltet.

Hat man ungleiche Abteilungen von Zellen in der geteilten Akkumulatorenbatterie, also z. B. 1, 2, 4, 6, 10 etc. Zellen von der ersten angefangen, so muss man alle vorhandenen Zellen an den Zellenschalter legen, weil sonst ein veränderlicher Widerstand zwischen *K* und *k* einzuschalten wäre, da die bezüglichen Spannungsdifferenzen 2, 4, 4, 8 Volt betragen. Sind aber gleiche Gruppen vorhanden, wie z. B. in einer Batterie von 30 Elementen, die man so geteilt hat, dass 10, 20, 30, 40, 50, 60 Volts abgenommen werden können, wobei also Gruppen von 5 Zellen entstehen, so wird man die Enden dieser an den Zellenschalter legen, man hat also dann anstatt 30 — 5 = 25 Kontakte nur 6 volle Kontakte.

Der zweiten Methode, eine solche Batterie zu laden, werden wir uns immer bedienen müssen, wenn es sich nicht angängig erweist, die Dynamomaschine mit niederer Spannung arbeiten zu lassen und doch eine Ersetzung der geladenen Zellen durch Widerstände nicht möglich ist.

Man lädt dann mit der grossen Maschine die ganze Batterie in Hintereinanderschaltung und zwar mit passend verringerter Stromstärke und lässt auf die meist entladenen Gruppen eine Zusatzmaschine mit einer Stromstärke arbeiten, die mit der ersteren die volle Ladestromstärke giebt. Zu diesem Zweck braucht man nur durch ein bewegliches Doppelkabel die Verbindung der Zusatzmaschine mit der betreffenden Gruppe herzustellen. Selbstverständlich muss diese Maschine schon mit der Spannung laufen, welche die betreffende Gruppe besitzt. Diese Gruppenladung führt man am schnellsten unter gleichzeitiger Spannungsmessung aus. Ergiebt die Spannungsmessung der wenigst entladenen äusseren Gruppe mit der mit Hilfe der Zusatzmaschine geladenen ersten etc. Gruppe eine Differenz, bezogen auf eine Zelle, welche dem Betrag Stromstärkedifferenz × Widerstand einer Zelle entspricht, dann ist die letztere Gruppe auf demselben Stand der Ladung wie die erste und es kann daher die Abschaltung der Zusatzmaschine und Einschaltung auf eine neue Gruppe erfolgen. Sollte bei dieser Art der Ladung noch eine oder zwei Gruppen übrig bleiben, während die andern alle geladen sind, so schaltet man eben den Hauptstrom aus und lädt die verbleibenden Gruppen mit der Zusatzmaschine bei voller Ladestromstärke nach.

Selbstverständlich wird man bei Aufstellung einer Akkumulatorenbatterie immer dafür Sorge tragen, dass sie mindestens so gross ist, den Stromkonsum für einige Tage liefern zu können, damit man nicht immer und immerfort zu laden braucht.

Es ist notwendig gewesen, bei diesem Kapitel länger zu verweilen; dies hat seinen Grund darin, dass sich bei der Einrichtung einer möglichst universellen Anlage zu elektrochemischen Zwecken mancherlei Schwierigkeiten ergeben. Natürlich wurden bei der Beschreibung die extremsten Fälle angenommen, meistens wird es nur nötig sein, ab und zu eine Gesamtladung vorzunehmen und vielleicht noch einige Gruppen mit der Zusatzmaschine zu laden. Dadurch vereinfacht sich der so umständlich erscheinende Betrieb ganz ausserordentlich.

Wir müssen nun nur noch über einige Vorschläge berichten, die von verschiedenen Seiten über die Art der Stromlieferung gemacht wurden. Arthur Wilke (Zts. f. Elektrochemie 1894/95, 317) empfiehlt ebenfalls zur Teilung der Stromspannung die Verwendung von Akkumulatoren. Um aber verschiedene Spannungen zu erhalten, teilt er nicht die in Reihe geschalteten Elemente nach Bedürfnis ab, sondern schaltet sie alle in Gruppen

parallel und diese hintereinander je nach der gewünschten Spannung. Es ist dieser Weg natürlich ganz gut für den Fall, dass nur ein einziger Versuch jeweils ausgeführt werden soll, oder dass alle Versuche dieser selben Spannung bedürfen, für universelle Zwecke kann dieser Vorschlag, dessen Neuheit eigentlich nur in den angegeben Schaltapparaten liegt, keinerlei Bedeutung besitzen.

Die direkte Benützung von Beleuchtungsströmen, wie sie Cassel in Teknisk Tidskrift 1894 empfiehlt, kann nur für die Ausführung elektrolytischer Analysen in Betracht kommen, wo die Stromstärken gering sind. Alle anderen Versuche, die der verschiedensten Spannungen und Stromstärken bedürfen, können nur mit grossen Kosten oder riesiger Verschwendung mit Hilfe von Beleuchtungsströmen ausgeführt werden. In Fig. 30 ist die Anordnung schematisch angegeben. Durch die Einschaltung oder Ausschalten eine Stromveränderung hervorrufen muss.

Über einen anderen Vorschlag zur Benützung von Beleuchtungsströmen, der in dem Lehrbuch der Elektrochemischen Analyse von Smith, deutsch von Ebeling mitgeteilt ist, möchten wir nicht viel Worte verlieren. Man wird nur im Notfalle zu solchen Versuchsanordnungen seine Zuflucht nehmen, für die Einrichtung eines Laboratoriums aber können derartige Vorschläge absolut nicht in Betracht kommen.

Dagegen wollen wir einen andern Vorschlag zur Benützung der Beleuchtungsströme für die Zwecke der gleichzeitigen Beleuchtung und Ladung einer kleinen Akkumulatorenbatterie von z. B. 2 Elementen machen.*) Eine solche Batterie genügt für Füllungsanalysen und auch für eine Reihe anderer Versuche vollkommen. Sie wird in der in

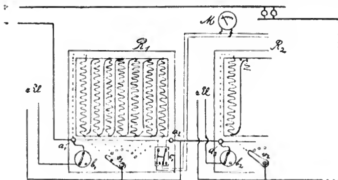


Fig. 30.

einer bestimmten Anzahl Glühlampen wird der nötige Strom in der Leitung gewonnen. Dieser Strom geht nun durch eine Reihe von Widerständen *R* in der Weise, dass er sich in a_1 verzweigt direkt zur Elektrolyse durch den Schalter b_1, indirekt durch den Widerstand und die Kurbel v_1, die zur Erzeugung eines bestimmten Zweigstromes verschiedene Abteilungen der Widerstände einzuschalten gestattet. Der nicht zur Verwendung gelangende Teil des Stromes fliesst nach dem nächsten Widerstand und gelangt hier in a_3 abermals zur Verzweigung etc. etc. Der Schalter c_1 dient zur Einschaltung eines Voltmeters, um die Spannung an den Elektrolysen ablesen zu können.

Es ist leicht ersichtlich, dass diese Einrichtung nur in besonderen Fällen anwendbar ist, die Hintereinanderschaltung aller Widerstände verlangt es, dass die Elektrolysen konstant beaufsichtigt werden, weil jedes Ein- Fig. 31 angedeuteten Weise in eine Leitung eingeschaltet, die durch eine Anzahl von Glühlampen mit dem zur Ladung gerade notwendigen Strom versorgt wird. Das Einschalten geschieht durch Einstecken von Stöpseln in die Oeffnungen *ee* der Leitung zu den Akkumulatoren und Entfernen des Ersatzwiderstandes *w* zwischen *a* und *b*. Die Ladung wird natürlich des Abends ausgeführt, das Licht hat so lange zu brennen, bis die Ladung vollzogen ist. Ist dies geschehen, dann wird der Ersatzwiderstand *w* wieder zwischen *a* und *b* eingeschaltet und die beiden Stöpsel in die Oeffnungen *ee* der Arbeitsleitung *AL* gesteckt. Auf diese Weise geht Ein- und Ausschalten ohne Unterbrechung des Lichts vor sich. Die Grösse des Ersatzwiderstandes lässt sich sehr leicht

*) Eine ganz ähnliche Anordnung wurde auch von Dr. H. Landolt in dieser Ztsch. 1895/96 78 angegeben, als obiger Aufsatz bereits geschrieben war.

berechnen. Beträgt die Ladestromstärke 2 Amp. erzielt durch 4 Glühlampen à 0,5 Amp. Stromverbrauch, so ist, da bei 2 Akkumulatorenzellen die Ladespannung etwa 5 Volt beträgt, ein Widerstand von der Grösse $\frac{e}{i} = \frac{5}{2} = 2,5$ Ohm nötig. Die Glühlampen dürfen bei einer 100 V. Leitung selbstverständlich nur 95 V. verbrauchen, dann ist beim Ein- oder Ausschalten der Akkumulatoren keine Veränderung in der Helligkeit bemerklich.

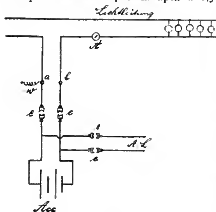


Fig. 31.

Mit den obigen Darlegungen glauben wir zwar nicht das ganze grosse Gebiet der Erzeugung und praktischen Verwertung von Strömen zum Zwecke des Betriebes elektrochemischer Laboratorien vollkommen erschöpfend behandelt zu haben, die wichtigsten Anordnungen aber, nach denen bei der Einrichtung solcher Laboratorien zu verfahren ist, sind alle angegeben. Der nun folgende Teil soll die Leitungsanlagen und Schalteinrichtungen zum Gegenstand der Besprechung haben.

REFERATE.

Elektrolytische Wanne. H. Thofern. (L'Electricien 1895. 233. 370 u. Ztschr. f. Elektrotechn. 1895. V. 133.)

Bei dieser Wanne sind die Anoden und Kathoden derart angeordnet, dass die gasförmigen Produkte der Elektrolyse sich vermengen müssen.

Befindet sich die Kathode etwa im unteren Teile, so steigen die an derselben entwickelten Gase durch die Flüssigkeit auf, um mit jenen zusammenzukommen, die an der Anode entwickelt werden.

Die Wanne kann aus zwei Teilen hergestellt sein: dem Körper 1 und dem Deckel 2. Die Kathode bildet konzentrische Ringe 3 am Wannenboden. Die Anoden 4 gehen durch dicht abgeschlossene Öffnungen 5 im Deckel. Der Stutzen 6 in der Wand 1 dient zur Einführung der zu elektrolysierenden Lösung. Der Stutzen 7 dient zum Ablassen der elektrolysierten Lösung. Durch denselben Stutzen 7 entweichen die bei der Reaktion entstehenden Gase.

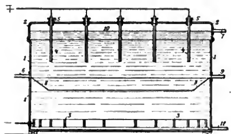


Fig. 32.

Über dem Stutzen 6 kann ein geneigter Schirm 8 angeordnet sein, so dass er einen Teil der an der Kathode 3 entwickelten Gase zurückhält und das Mischungsverhältniss der an der Anode 4 sich vermengenden Gase zu regeln gestattet.

Die auf diese Weise durch den Schirm 8 am Aufsteigen gehinderten Gase werden durch den Stutzen 9 abgeleitet.

Die Reaktion, die Vermengung oder Verbindung der Gase, die in der Nähe der Anode 4 beginnen, setzen sich im oberen Teile 10 der Wanne fort, sodass die Reaktion oder Vermengung befördert wird. Der Stutzen 11 dient zur vollständigen oder teilweisen Entleerung des Apparates.

Als Anode benutzt man ein Metall oder Kohle, je nach der Zusammensetzung der zu behandelnden Flüssigkeit. Die Kathode besteht aus ähnlichem Material und manchmal benützt man als Elektroden die Wände der Wanne selbst.

Die Anordnung der Anode gegenüber der Kathode sollte stets eine derartige sein, dass die durch die Elektrolyse erzeugten Gase sich im Elektrolyten selbst je nach Umständen vermengen oder verbinden können, oder mindestens im Innern der Wanne, und zwar in dem für geeignet erachteten Verhältnisse und je nach dem Zwecke der Arbeit und der Beschaffenheit der Lösung, welche der Elektrolyse unterworfen sind.

Die Ableitung des Gasgemenges oder der Verbindung der durch die Elektrolyse erzeugten Gase durch den Stutzen 7 kann durch den statischen Druck der frischen Flüssigkeitssäule oder durch eine beliebige Saugvorrichtung erfolgen.

Osmotische Messapparate. (Elektrot. Anz. 1895. 31. 553. n. El. World.)

Unterbricht man eine Flüssigkeit, durch welche ein elektrischer Strom geht, an irgend einer Stelle durch eine poröse Wand, so bewegt sie sich durch dieselbe in der Richtung des positiven Stromes. (Elektrische Endosmose.) Dieselbe wurde zuerst

von Porret beobachtet und von Reinke, Wiedemann, Müller u. s. w. bestätigt. Die aus den Versuchen Wiedemanns sich ergebenden Resultate führten zur Aufstellung folgender Gesetze:

I. Die Menge der in gleichen Zeiten durch die Thonwand übergeführten Flüssigkeit ist der Intensität des Stromes direkt proportional und unter sonst gleichen Bedingungen von der Oberfläche und Dicke der Thonwand unabhängig.

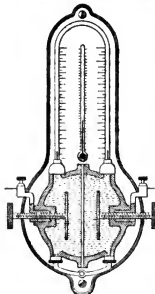


Fig. 33.

II. Die Druckhöhen, bis zu welchen die Flüssigkeiten durch den galvanischen Strom ansteigen, sind direkt proportional der Intensität des Stromes.

Man hat nun diese Beobachtungen dadurch zu verwerten gesucht, indem man Apparate zum Messen des elektrischen Stromes, welche auf diesen Prinzipien beruhen, konstruierte.

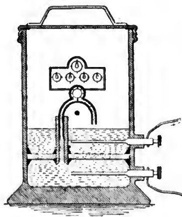


Fig. 34.

Fig. 33 stellt ein durch eine senkrechte poröse Scheidewand in zwei Hälften geteiltes Glasgefäss dar, in welchem die sich gegenüberstehenden Elektroden seitlich angebracht sind. Zum Ablesen der Intensität des Stromes wird eine Doppelskala benutzt. Das in der Mitte des oberen Teiles befindliche Thermometer dient zur Feststellung der Temperatur beim Beginn und bei der Beendigung des Messens; jedoch ist die Benutzung desselben nur erforderlich, wenn der Durchmesser der Messskala so gewählt ist, dass eine etwaige Temperaturdifferenz die Höhe der Flüssigkeitssäule merklich beeinflussen würde.

Die Ablesung erfolgt an der Flüssigkeitssäule, welche emporsteigt. Um die letztere wieder auf den Nullpunkt zurückzubringen, ist es nur nötig, die Stromrichtung umzukehren; die nächste Ablesung geschieht dann an der anderen Skala.

Man kann jedoch den Apparat auch dadurch wieder auf den Nullpunkt einstellen, dass man die Flüssigkeit der beiden Hälften des Gefässes durch die am Boden des letzteren befindliche Röhre in

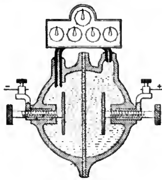


Fig. 35.

Verbindung bringt (s. Fig.). Das Instrument soll sehr empfindlich sein, und sich daher besonders zur Messung schwacher Ströme z. B. für telephonische Zwecke eignen.

In Fig. 34 und 35 erfolgt die Ablesung an einem registrierenden Zifferblatt.

Hierbei ist zu bemerken, dass derjenigen Einrichtung der Vorzug zu geben ist, bei welcher die zu messende Flüssigkeitssäule aus der unten befindlichen Abteilung aufsteigt, wie Fig. 34 angiebt. Die Apparate, welche aus Glas angefertigt werden, zeichnen sich durch billige Herstellungskosten, Einfachheit und zuverlässige Funktionierung aus. Es ist von grosser Wichtigkeit für die Verwendung derartiger Apparate, solche flüssige Körper zu benutzen, welche beim Durchgang des Stromes keinerlei elektrolytische Zersetzungen erleiden.

Bucklands Platte für Sekundär-Batterien.
(Electrical Review 1895. 916. 737.)

Die Platte ist in der Weise konstruiert, dass die aktive Masse auf der Platte in ihrer Stellung erhalten wird, ohne dass ein Teil der letzteren der Wirkung des Elektrolyten ausgesetzt wird.

Fig. 36 stellt die Platte nach dem Gusse dar. Fig. 37 ist eine Frontansicht und Fig. 38 ein Querschnitt durch die Platte nach ihrer Vorbereitung zur Aufnahme der aktiven Masse. Fig. 39 giebt

ein Paar der Teilstäbe und Fig. 40 einen Schnitt durch einen derselben wieder.

Der Erfinder giesst eine Platte *A* Fig. 36, am besten aus einer Legierung von Blei und Antimon,

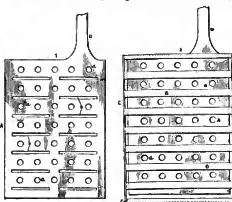


Fig. 36. Fig. 37.

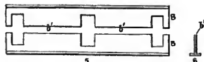


Fig. 38.

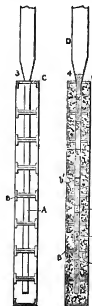


Fig. 39. Fig. 40.

welche eine Anzahl Schlitze *b* und Löcher *a* enthält, die entweder mit gegossen oder hineingestanzt werden. Eine Anzahl Zwischenstücke aus Celluloid, Ebonit u. drgl. Substanzen, welche von dem in der Batterie verwendeten Elektrolyten nicht angegriffen werden und welche eine gewisse Elastizität besitzen, werden von beiden Seiten in die Schlitze eingefügt und dadurch festgehalten, dass sie auf einander gekittet werden. Ebenso umgiebt ein Rahmen *C* aus Celluloid oder ähnlichem Material die Platte vollständig ausser an der Stelle, wo der Leiter *D* denselben durchbricht. Nachdem die Platte so auf beiden Seiten mit einer Reihe Abteilungen, welche durch die Zwischenstücke *B* getrennt und durch die Seiten des Rahmens abgeschlossen sind, versehen ist, wird dieselbe mit der aktiven Masse *E* beschickt, deren Lager auf der einen Seite mit denen auf der andern Seite durch die Löcher *a* kommunizieren.

Über die Nummer des Patentes u. s. w. enthält der Aufsatz keine näheren Angaben.

Der Akkumulatorenbetrieb der Strassenbahnwagen in Paris. F. Grünwald. (Elektrot. Anz. 1895. 50. 901).

Die Akkumulatoren sind nach dem Systeme Cely gebaut. Die Batterie besteht aus 56 Elementen à 7 Platten in Ebonitkästen. Die Platten sind 20 cm hoch und 20 cm breit, die positive Platte ist 7 mm, die negative Platte 5 mm dick. Die Entladestromstärke beträgt 7 Ampère pro Kilogramm Plattengewicht. Die Dauer der Ladung einer vollständig entladenen Batterie beträgt 5 Stunden bei einer Kapazität von 230 Ampèrestunden.

Die Betriebskosten betragen pro Wagenkilometer:

Unterhaltung und Wartung der Akkumulatoren in Pfennigen	8
Betriebskraft in Pfennigen	10,4
Unterhaltung des Wagengestelles und der Motoren	2,4
Personal für den Fahrdienst	6,4
Summa	27,2

Während die Betriebsdauer der Kathoden 150000 Wagenkilometer überschritten hat, beträgt sie für die Anoden nur etwa 15000 Wagen-Kilometer; dann ist so viel Masse abgefallen, dass dieselbe erneuert werden muss.

Der Träger der Anode wird jetzt nach dem Faure'schen System — ähnlich dem Pollak'schen Träger — angefertigt. Das Blei desselben enthält 10 pC Antimon, um es widerstandsfähiger gegen die elektrolytischen Einwirkungen zu machen. Ist die Masse abgefallen, so ist doch noch der Träger intakt und wird dann mit neuer Masse versehen. Nach zehn solchen Neufüllungen waren die positiven Träger noch brauchbar, sodass dieselben etwa 150000 Wagen-Kilometer durchliefen.

Nachfolgende Tabelle giebt die verschiedenen Werte für die zur Zeit in Berlin laufenden Bleiakkumulatoren und Kupferoxyd-Zink-Akkumulatorenwagen im Vergleich zu dem Pariser Wagen an.

Ort	Paris (Blei-Akkum.)	Berlin[1]) (Blei-Akkum.)	Wien[2]) (Kupfer-Zink-Akkum.)
Anzahl der Passagiere à 70 kg	50	31	32
Gewicht des unbesetzten Wagens in kg	8 200	9 000	7 300
Gewicht des besetzten Wagens in kg	11 700	11 170	9 540
Gewicht der Batterie in kg	1 700	3 300	1 800
Anzahl der Elemente	56	88	136
Kapazität der Batterie in Ampèrestunden	230	130	300
Kapazität der Batterie in Wattstunden[3])	25 760	22 880	31 416
Energieverbrauch pro Wagenkilometer in Wattstd. a. d. Centrale (Teilweise abhängig von der Beschaffenheit der Strecke.)	700	670	800 (geschätzt)

[1]) Elektrotechn. Rundschau 1894 No. 14 S. 124.

[2]) Zeitschrift für Elektrotechnik, Wien 1895, Heft 3 S. 57.

[3]) Spannung eines Blei-Akkumulators 2 Volt, eines Kupfer-Zink-Akkumulators 0,77 Volt gerechnet.

Neue Thermosäule. Cox. (El. Anz. 1895. 44. 796 n. El. Engeneer.)

Die Verbindungsstellen der verschiedenen Metalle werden in der Weise ausgeführt, dass die Metalle an diesen Stellen ihre Zusammensetzung ganz allmählich ändern. Zum Schutze gegen die Oxydation wird die Verbindungsstelle mit Email überzogen. Eine Thermosäule für 5 Volt und 5,5 Ampère (27,5 Watt) soll 42,1 Gas pro Stunde, eine solche für 11 Volt und 4 Ampère (44 Watt) 70 l Gas verbrauchen. Die Brennmaterialkosten eines grossen Apparates von 275 Watt für Kohlenfeuerung sollen weniger als 1 Pf. pro Lampenstunde bei einem Kohlenpreis von etwa 18 Mk. pro Tonne betragen. In Berlin kosten jetzt 1000 l Gas 10 Pf. Demnach würde 1 Hektowattstunde nur 1,6 Pf. an Gas kosten.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Herstellung von Platten oder Elektroden für Sekundärbatterien oder elektrische Sammler. Arthur James Smith in Kingston-on-Thames und Henry John Wright in Chelsea, London, England. D. R. P. 81837.

Vorliegende Erfindung, welche sich auf elektrische Sammel- oder Sekundärbatterien, sowie auf die Herstellung von Elektrodenplatten für dieselben bezieht, bezweckt hauptsächlich die Erleichterung und die Verstärkung der elektrochemischen Wirkungen in den Batterien, und zwar hauptsächlich solcher Art, in welchen Platten oder Elektroden aus Blei benutzt werden und die Kraftaufspeicherung durch Desoxydation der einen und durch Ueberoxydierung der anderen Bleielektrode bewirkt wird.

Um die chemischen Wirkungen in der Sammelbatterie zu erleichtern bezw. zu verstärken, werden nach vorliegendem Verfahren die Bleioxydpartikel mit dem metallischen Blei innig untermengt und eingeknetet. Bleibleche und Bleiplatten von geeigneten Abmessungen werden zunächst mit einem geeigneten Bleioxyd bedeckt und die Teilchen des genannten Oxydes mittelst eines mechanischen Prozesses, z. B. durch Eintreiben bezw. Kneten mit den Teilchen des metallischen Bleies auf einer oder beiden Platten sehr innig untermischt.

Dieses Bedecken der Platten mit Bleioxyd und Eintreiben bezw. Einkneten des letzteren in die Bleimasse wird so oft wiederholt, bis die Mischung von Oxyd und Bleimetall sich bis zu geeigneter Tiefe in die Platte erstreckt, zweckmässig unter Belassung einer Schicht festen metallischen Bleies in der Mitte oder an einer Seite der Platte (je nachdem die Umstände es erfordern), um einen guten Träger für die wirksame Masse und einen genügenden leitenden Streifen für den elektrischen Strom zu bilden.

Bei der praktischen Ausführung hat sich folgende Verfahrungsweise als vorteilhaft herausgestellt:

Zunächst wird mittelst geeigneter Vorrichtungen eine Schicht Mennige oder anderes Bleioxyd zweckmässig in Form von trockenem Pulver, welches gewünschtenfalls mit dem elektrolytischen Bade, Schwefelsäure und Wasser, angefeuchtet ist, auf die Bleiplatte gestreut. Dann werden diese Oxydteilchen in die Bleiplatte getrieben und mit den metallischen Bleiteilchen dadurch innig vermengt, dass man in die mit Oxyd bedeckte Bleiplatte mit Nadelbündeln oder spitzen Stiften wiederholt hineinsticht und dadurch das Oxyd in das Metall hineinstösst. Von Zeit zu Zeit wird mehr Bleioxyd auf die Platte gebracht und eingearbeitet. In dieser Weise werden sowohl die negative als auch die positive, d. h. die desoxydierte oder überoxydierte Platte, entweder auf einer oder auf beiden Seiten behandelt.

Die besonderen Mittel zum Eintreiben der spitzen Stifte oder Nadeln in die Platten sind unwesentlich. Empfehlenswert ist aber, Schläge oder Stösse anzuordnen, um das Kneten und Untermischen der Oxyd- und Bleiteilchen in solcher Weise durchführen zu können, dass der Zusammenhang einer grösstmöglichen Anzahl Teilchen metallischen Bleies gesichert ist.

Es erscheint zweckmässig, die mit konischen Spitzen versehenen Stifte oder Nadeln gleichzeitig mittelst eines leichten Hammers oder dergl. in die mit Oxyd bedeckten Platten zu treiben.

Das Oxyd muss möglichst gleichmässig auf der oder den Oberflächen der Platte verteilt, ebenso das Kneten oder Eintreiben möglichst gleichmässig ausgeführt werden. Die besten Erfolge wurden mit einer mit einem schwingenden Nadelarm oder einem hin- und hergehenden Nadelhalter ausgestatteten Vorrichtung erreicht, bei welcher entweder die Platte gegen die Nadeln gleichmässig vorgeschoben wird, oder die Nadeln über die Platte gleichmässig vorgehen. Es können auf diese Weise Platten oder Elektroden von grosser Wirkung und Dauerhaftigkeit erzeugt werden, da die grössere Gleichmässigkeit des Einknetens grössere Dauerhaftigkeit der Platten und grösseres Stromaufnahmevermögen der Sammelbatterie im Verhältnis zu ihrem Gewichte im Gefolge hat.

Bei oftmaliger Wiederholung der oben beschriebenen Behandlungsweise der Platten wird das Bleioxyd ziemlich weit in die Platte hineingetrieben, die metallischen Bleipartikel werden wiederholt verschoben, gepresst oder verdichtet, und diese sowohl wie die Oxydteilchen werden unter der beschriebenen Knetwirkung in Zusammenhang gebracht. Ferner nimmt das Verhältniss der Mengen der Oxyd- zu den Bleiteilchen nach der Mitte der Platte zu allmälig ab, so dass letztere von der Mitte nach aussen zu grössere Leistungsfähigkeit erhält.

Um die Abstufung der Leistungsfähigkeit gut durchzuführen, werden auswechselbare Schutzplatten auf die Nadelspitzen gesteckt, um allmälig weniger tiefe Löcher zu erzeugen, oder es wird der Schlag oder Stoss der Nadeln entsprechend geregelt. Je feiner die durch die Nadelspitzen gebildeten Einstiche sind und je öfter das Kneten wiederholt wird, um so grösser ist erfahrungsgemäss das Stromsammelvermögen und um so grösser die Wiederstandsfähigkeit gegen Biegungen und Buckelbildung beim Laden und Entladen der Batterie. Die



Fig. 41.

Behandlung der Platte kann in der oben beschriebenen Weise weitergeführt werden, bis nahezu die ganze Elektrodenmasse aus einer Mischung von Oxydteilchen mit metallischen Bleiteilchen besteht.

Da indessen eine derartig ausgeführte Elektrode in sich keinen Halt oder keine leitende Schicht bieten würde, so ist es zweckmässig, zwischen zwei Schichten von Oxyd- und Bleimischungen eine feste Bleischicht durch entsprechende Regelung des Arbeitsganges des Werkzeuges zu belassen. Niemals darf das Eintreiben des Oxyds in das Metall so lange fortgesetzt werden, dass eine Zerteilung der Elektrode die Folge ist.

Die Zeichnung zeigt im Querschnitt einen Teil einer nach vorliegendem Verfahren hergestellten Platte oder Elektrode in vergrössertem Massstabe.

Die Platte hat eine mittlere leitende, oxydfreie, feste Metallschicht *a*. An jeder Seite dieser Schicht befindet sich eine Metallschicht *b* mit in oben angegebener Weise eingetriebenem Metalloxyd, so dass die Leitungsfähigkeit der Platte fortschreitend eine andere ist.

Nach dem Bedecken der Bleiplatte mit Bleiosyd werden die Nadeln zunächst bis zum Punkte *c* eingetrieben, das nächste Mal bis zum Punkte *d* und darauf nur bis zum Punkte *e*. Die durch das letzte Eintreiben der Nadeln gebildeten konischen Zellen werden dann mit Bleioxyd ausgefüllt. Da jede Seite der Platte in dieser Weise behandelt wird, so erhält das Metall an jeder Seite der mittleren Schicht *a* mehr und mehr Osyd in Mischung und an der Oberfläche ist nur eine kleine Menge Metall vorhanden, oder es kann an der Oberfläche der Platte auch eine dünne Oxydschicht sich befinden.

Die Benutzung von Nadeln mit konischen Spitzen gewährt den Vorteil, dass eine Ausdehnung der wirksamen Masse bei der Entladung ein Verdrängen der wirksamen Masse lediglich auswärts oder seitwärts in den engen konischen Zellen veranlasst, die durch Eintreiben der Nadeln in die Platte gebildet sind, ohne das Bestreben zu zeigen, die Elektrode buckelig zu machen oder dieselbe zu werfen.

Wie aus der vorangegangenen Beschreibung ersichtlich, wird die Dichtigkeit der Platten nicht durch Rollen oder Falten, sondern durch wiederholtes Bedecken mit Oxyd und Untermengen dieses Oxyds mit der Metallmasse erhöht. Bei der Herstellung der Platten oder Elektroden nach vorbegendem Verfahren fällt das bisher gebräuchliche Formieren derselben durch die Wirkung der elektrischen Strome weg. Eine Sammelbatterie vorliegender Art ist sofort zur Benutzung bereit, sobald die Platten mit dem Elektrolyten in die Zellen gebracht sind.

Anstatt die Tiefe, bis zu welcher die spitzen Stangen oder Nadeln in die Platte getrieben werden, während der auf einander folgenden Operationen zu verringern, kann dieselbe auch während der auf einander folgenden Operationen allmälig vergrössert werden, d. h. es wird die Platte zunächst mit Oxyd bedeckt und die Nadeln werden in kurzer Entfernung eingetrieben, dann mehr Oxyd angewendet und die Nadeln bis zu grösserer Tiefe eingetrieben u. s. w.

Das Superoxyd in Form von Pulver wird zuweilen vor dem Aufbringen auf die Metallplatte mit Wasser gemischt und, nachdem die erforderliche Menge in die Platte eingeknetet worden, trocknen gelassen. Wird die Platte dann in den Elektrolyten gehängt und dem Ladestrom unterworfen, so ist die Bindung des Oxyds grösser, als wenn dasselbe, wie vorbeschrieben, mit der elektrolytischen Lösung gemischt wurde.

An Stelle von reinem Blei können auch Bleilegierungen verwendet werden, jedoch ist die Benutzung von reinem weichen Blei vorzuziehen; ebenso kann zuweilen an Stelle des Aufbringens des Oxyds in Pulverform ein Überzug aus Oxyd nach irgend einem geeigneten chemischen Prozess auf der Platte hergestellt werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Platten oder Elektroden für Sekundärbatterien oder elektrische Sammler, dadurch gekennzeichnet, dass die in dem Patent Nr. 19026 angegebene Bedeckung der Platten mit wirksamer Masse nach jedesmaligem Eintreiben dieser Masse in die Platte durch Nadelung mittels Spitzen oder Nadeln mehrmals wiederholt und die neu aufgetragene Schicht wirksamer Masse jedesmal von neuem durch die genannte Nadelung eingetrieben wird.

Verfahren zur Herstellung von Metallspiegeln auf elektrischem Wege. Hans Boas in Kiel. D. R. P. 82247.

Das Verfahren beruht auf der nicht neuen Beobachtung, dass verschiedene Metalle, namentlich diejenigen von hohem Volumengewicht, also besonders die Edelmetalle, als Elektrode in eine Geissler'sche Röhre oder ein sonstiges Vacuumgefäss eingeschlossen, bei dem Durchgang einer elektrischen Entladung, beispielsweise eines Ruhmkorff'schen Funkeninduktors oder eines hochgespannten Gleich- oder Wechselstromes, sofern sie die Kathode bilden, sich verflüchtigen und sich als Metall oder dessen Sauerstoffverbindung auf der Gefässwand ablagern. Ist die Röhre oder der Behälter mit einem sauerstofffreien Gase von niedrigem Drucke gefüllt, namentlich aber mit dem stark reduzierend wirkenden Wasserstoff, so schlägt sich das Metall in vollkommener Reinheit und absolut dicht auf der Gefässwandung nieder und erzeugt einen Spiegel von so hohem Glanze, wie es auf keine andere Weise zu erlangen ist. Da sich Metallmolekül gleichmässig neben und über Metallmolekül lagert und keinerlei Polirmittel angewendet zu werden braucht, wie dies z. B. bei chemischen Silberspiegeln notwendig ist, wenn die Silberseite als Reflektor verwendet werden soll, wodurch stets feine Schrammen im Metall entstehen, so ist es klar, dass das Reflexionsvermögen den Maximalwert erreicht, welcher überhaupt dem betreffenden Metalle zukommt. Die Kathode zerstäubt bei genügend niedrigem Drucke (unter 2 mm Quecksilber) nach jeder Richtung hin gleichmässig; daher lassen sich auf ebenen oder gewölbten Körpern, wie z. B. Glasplatten oder Fernrohrspiegeln, Metallschichten niederschlagen, deren Querschnitt beliebig ist und von der Form der Elektrode abhängt. So liefert eine senkrecht über einer Planplatte stehende draht- oder stabförmige Elektrode eine Metallschicht von stumpfer Kegelform, eine ebene Elektrodenplatte, wenn ihre Ebene sich senkrecht zu der Glasplatte befindet, einen Doppelkeil. Liegt sie dagegen in einigem Abstande parallel zur Platte, so erhält man eine planparallele Schicht. Diese letzteren sind es, welche für Wissenschaft und Technik hauptsächlich in Betracht kommen. Als nicht gleichgültig erwies sich aber bei der Herstellung planer oder schwach gekrümmter Spiegel der Abstand der zu belegenden Fläche von der Elektrodenplatte. Im allgemeinen nimmt die Schnelligkeit, mit der ein Spiegel entsteht — Konstanz der Stromenergie und des Druckes im Vakuumgefäss vorausgesetzt — mit abnehmendem Abstand von der Elektrode zu, wahrscheinlich infolge der starken elektrischen Ladungen auf der zu belegenden Fläche, bis mit einem Male, wenn der Abstand nur noch wenige Millimeter oder weniger beträgt, überhaupt kein Metall mehr auf der Fläche niedergeschlagen wird. Diese Beobachtung giebt ein wichtiges Mittel in die Hand, die Zeit der Zerstäubung um ein wesentliches abzukürzen. Wie schon oben gesagt, zerstäubt die Elektrode gewöhnlich nach allen Seiten hin gleichmässig. Stellt man nun einen ebenen Spiegel her, so geht das Metall von der passend über der zu belegenden Fläche angebrachten Kathodenplatte nach allen Seiten, also auch nach oben und auch etwas an den Rand des Vakuumgefässes, so dass noch nicht die Hälfte des zerstäubten Metalles sich auf der Platte, sondern sich zum grösseren Teile unnütz auf den Gefässwänden ablagert. Bedeckt

man dagegen die Elektrodenplatte oben mit einer Platte eines Isolators, wie z. B. Glas, Porzellan oder Glimmer, so kann kein Metall mehr nach oben zerstäuben, es geht alles nach unten auf die Platte, allerdings auch nach der Seite hin einiges verloren. Ausserdem bleibt die in der Zeiteinheit zerstäubte Metallmenge in beiden Fällen — Gleichheit des Stromes und Gleichheit des Druckes vorausgesetzt — sich gleich, es wird daher im zweiten Falle die erzeugte Metallschicht in nahezu der Hälfte der Zeit dieselbe Dicke erreicht haben wie im ersten Falle. Dadurch wird nicht allein eine Zeitersparnis, sondern auch eine bedeutende Ersparnis an elektrischer Stromenergie erzielt.

Elektrolytisches Diaphragma. Anciennes Salines Domaniales de l'Est, Aktien-Gesellschaft in Dieuse (Lothringen). D. R. P. 82352.

Die bis jetzt bekannten osmolischen Diaphragmen zur Elektrolyse von Salzlösungen haben nicht besonders befriedigt, und es sind deshalb vielfache Versuche angestellt, um ein Material zu finden, das allen Ansprüchen der Praxis genügt. Hierbei sind Patentinhaber auf die Karbonate der Erdalkalien gekommen. Die Diaphragmen aus denselben können sowohl in natürlich vorkommender, als auch in künstlich hergestellter Zusammensetzung erhalten werden, obgleich solche aus ersterem Material vorzuziehen sind. Sie werden z. B. aus Kalksteinblöcken durch mechanische Bearbeitung in jeder gewünschten Form hergestellt, als Platten, Röhren, Töpfe, Kästen u. s. w., den geeigneten elektrolytischen Apparaten entsprechend.

Versuche, die Diaphragmen aus einem angefeuchteten Gemisch von gepulvertem Kalkstein und gebrannter Magnesia unter Druck herzustellen, ergaben gleichfalls brauchbare Resultate und ein genugend widerstandsfähiges Diaphragma.

Diaphragmen aus Kalkstein haben sich namentlich zur Elektrolyse der Chloralkalien als geeignet gezeigt. Da die bekannte Einwirkung von Chlor auf kohlensauren Kalk (Lunge, Handbuch der Soda-Industrie, II, 706) sich nur auf kohlensauren Kalk in fein gemahlenem, unter Wasser aufgeschlämmtem Zustande bezieht, während feste Kalksteinstücke sichtbar nicht angegriffen werden (Jurisch, Fabrikation von chlorsaurem Kali, 1888, S. 88 bis 89), so ist eine Zerstörung des Diaphragmas auf genügende Zeit hin ausgeschlossen.

Es ist anzunehmen, dass ausser kohlensaurem Kalk auch alle anderen natürlich vorkommenden oder künstlich hergestellten Erdalkalikarbonate gleichfalls brauchbare Diaphragmen liefern werden.

Vielfache Versuche haben ergeben, dass Diaphragmen aus den Karbonaten der Erdalkalien den Zweck der Trennung der Jonen sehr gut erfüllen, dabei dem Strom einen geringen Leitungswiderstand entgegensetzen und sich gegen die Produkte der Elektrolyse so gut wie indifferent verhalten, so zwar, dass diese Diaphragmen den anderen bekannten weit überlegen sind und ihre Benutzungsdauer eine praktisch unbegrenzte ist, wenigstens hat eine sechsmonatliche Benutzung in kontinuierlichem Betriebe und in dem Grossbetriebe entsprechenden Dimensionen keinen Grund zur Unzufriedenheit gegeben.

PATENT-ÜBERSICHT.

Deutsche Patente.

Anmeldungen.

(Deutscher Reichsanzeiger vom 18. Juli bis 15. August 1895.)

Kl. 21. T. 3875. Vorrichtung zur Erzeugung elektrischer Ströme von gleichbleibender Schwingungszahl. Nikola Tesla in New York. — Vom 28. August 1893.

Kl. 21. A. 4069. Induktionsmotor mit mehrteiligen Stromwenderbüchsen. — E. Arnold in Karlsruhe. — Vom 5. Oktober 1894.

Kl. 21. R. 9587. Elektrodenplatte für elektrische Sammler. — Paul Ribbe in Berlin NW. — Vom 11. Juni 1895.

Kl. 21. H. 15677. Elektrische Apparate, deren Bewegung auf der Widerstandsänderung des Wismuths im magnetischen Felde beruht. — Johannes Hessherger u. Hermann Hessherger in Niedersedlitz b. Dresden. — Vom 1. Februar 1895.

Kl. 75. H. 14973. Elektrolytisches Diaphragma aus Glimmer. — Dr. C. Hoepfner in Giessen. — Vom 17. Juli 1894.

Kl. 75. B. 15309. Verfahren zur Elektrolyse. — Dr. Willy Bein in Berlin W. — Vom 21. Oktober 1893.

Erteilungen.

Kl. 21. No. 82956. Elektrodenplatte für elektrische Sammler. — Hess Storage Battery Company in Springfield, Ohio V. St. A. — Vom 28. August 1894 ab.

Uebertragungen.

Kl. 40. No. 47165. Apparat zur kontinuierlichen Erzeugung von Legierungen des Aluminiums und ähnlicher Metalle auf elektrolytischem Wege. — Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft in Neuhausen, Kt. Schaffhausen. — Vom 8. Dezember 1887 ab.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21. No. 41586. Umschalter für Fernsprechstellen mit sechs als Stromschlussstücke dienenden Klemmen, welche durch drei Schleiffedern in den verschiedenen Stellungen verbunden werden, um eine einfache Sprechstelle in eine Zwischenstelle zu verwandeln. — R. Stock & Co., Berlin, S-O., Waldemarstr. 29. — Vom 24. Mai 1895. — St. 1238.

Kl. 21. No. 41698. Isolirender, lose auf dem Rand der Zelle reitender und mit einer Rinne versehener Trager für die Elektrodenplatten elektrischer Sammler. — W. A. Boese & Co., Berlin, S-O., Kopenickerstr. 154. — Vom 25. Mai 1895. — B. 4484.

Kl. 21. No. 41897. Isolator für elektrische Leitungen mit Ringösen für die Drähte und einem durchlochten Ansatzstücke zum Befestigen des Isolators an der Wand. — Dr. Israel Rabinowicz, Nürnberg. — Vom 25. Mai 1895. — R. 2450.

Kl. 21. No. 42110. In Form eines Gitters mit aus versetzt zu einander geordneten Zinken gebildeten Nuthen ausgeführter Träger der aktiven Masse von Akkumulatoren. — Moritz Engl und Floris Wüste, Wien. — Vom 13. Mai 1895. — E. 1133.

Kl. 21. No. 42244. Mehrteiliger Bleirahmen für Akkumulatorenplatten mit Einrichtung zur Ausdehnung der Platten nach G.-M. No. 40454. — L. A. Riedinger, Augsburg. — Vom 4. Juni 1895. — R. 2496.

Kl. 21. No. 42392. Elektrodenplatte für Sekundärbatterien, bei welcher der elektrische Strom durch rhombische Rippengebilde aus geradliniger Richtung abgelenkt wird. — Wilhelm Petschel und Paul Opitz, Berlin S-W., Willibald Alexisstr. 25, II. — Vom 23. April 1895. — P. 1567.

Kl. 21. No. 42393. Elektrodenplatte für Sekundärbatterien, bei welcher der elektrische Strom durch Rippengebilde in scharfer Umbiegung um grossen Winkelbetrag aus geradliniger Richtung abgelenkt wird. — Wilhelm Petschel und Paul Opitz, Berlin S-W., Willibald Alexisstr. 25, II. — Vom 23. April 1895. — P. 1566.

Kl. 21. No. 42582. Elektrodenstützplatte für Akkumulatoren mit Aussparungen zur Sicherung des Abstandes der Elektrodenplatten. — Elektricitäts-Gesellschaft Gelnhausen mit beschränkter Haftung, Gelnhausen. — Vom 8. Juni 1895. — E. 1166.

Kl. 21. No. 42596. Element auf Glascylinder mit Kohlen und Zinkpol und stromerzeugenden, mit Säure versetzten Wacholderbeeren. — M. Curt Hellinger, Leipzig. — Vom 15. Juni 1895. — H. 4328.

Kl. 21. No. 42765. Elektrodenplatte für Sammelbatterien, bei welcher dünne und hohe Rippen durch eine Anzahl von in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Rippen mit einander in Verbindung stehen. Akkumulatoren-Fabrik, Aktien-Gesellschaft, Hagen i. W. — Vom 14. Juni 1895. — A. 1155.

Kl. 21. No. 42766. Batterie aus grossen Elementen, deren einzelne Elemente durch Isolierstücke an einer Berührung mit einander verhindert sind. — Akkumulatoren-Fabrik, Aktien-Gesellschaft, Hagen i. W. — Vom 14. Juni 1895. — A. 1156.

Kl. 21. No. 42767. Sammelbatterie für Strassenbahnwagen, bei welchen die einzelnen Elemente mittels vorstehender Flanschen auf den Rand des gemeinsamen Troges aufgehängt sind. — Akkumulatoren-Fabrik, Aktien-Gesellschaft, Hagen i. W. — Vom 14. Juni 1895. — A. 1161.

Kl. 21. No. 42912. Befestigung von Isolierkörpern aus sprödem Material für elektrische Leitungen mit zwischen Nagelkopf oder Wandfläche und Isolierkörper oder zwischen letzteren selbst eingeschraubter Gummi- oder dergl. Scheibe. — K. Hennicke in München. — Vom 4. Februar 1895. — H. 3669.

Kl. 21. No. 42964. Vorrichtung zum Befestigen elektrischer Leitungsdrähte an den Isolatoren nach Art eines Drahtbügel-Flaschenverschlusses. — A. Oeser & Co. in Kassel. — Vom 24. Juni 1895. — O. 557.

Kl. 21. No. 43108. Doppelelement für kleine Zwecke in einem durch eine Scheidewand in zwei Abteilungen geteilten Bleikasten. — Karl Liebenow in Hagen i. W. — Vom 14. Juni 1895. — L. 2329.

Kl. 21. No. 43151. Tauchelement mit beigegebenem Abtropfgefäss für die aus der Säure gehobene Elektrode. — A. E. Vorreiter u. Dr. E. Müllendorff in Berlin. — Vom 25. Mai 1895. — V. 684.

Kl. 21. No. 43755. Isolator für elektrische Leitungen mit auswechselbarer Öse für den Draht und einer Klemmvorrichtung. — Frits Thiel und Rudolf Merz in Nürnberg. — Vom 12. Juli 1895. — T. 1182.

Kl. 21. No. 43838. Verzierte Befestigungsvorrichtung für Isolierknöpfe in eleganten Räumen. — Hartmann & Braun in Bockenheim-Frankfurt a. M. — Vom 15. Juli 1895. — H. 4438.

Kl. 21. No. 43904. Flüssigkeits-Widerstandskasten mit aufklappbarem Deckel, sektorförmigen beweglichen Elektroden und Kurzschlussvorrichtung. — Charles Pollak in Frankfurt a. M. — Vom 16. Juli 1895. — P. 1705.

Kl. 21. N. 44018. Bleiträger mit darin aus zusammenhängenden Kugeln gebildeter wirksamer Masse für elektrische Akkumulatoren. — Arthur Duffek in Prag und Gottlieb Holnb in Weinberge-Prag. — Vom 1. April 1895. — D. 1486.

Verlängerung der Schutzfrist.

Kl. 21. No. 6366. Elektrische Umschalter in Dosenform. — Aktiengesellschaft Mix & Genest, Berlin S.-W., Neuenburgerstr. 14a. — Vom 5. Juli 1892. — A. 184.

Kl. 21. No. 6915. Elektroden usw. — Rud. Th. E. Hensel, Dresden-A. — Vom 1. August 1892. — H. 641.

Ausländische Patente.

Amerika.

No. 541 961. Telephon-Elektrode. D. Drawbough, Hanover und Calvin W. Ream, Reading, Ver. St. — Vom 21. Februar 1895.

No. 541 350. Tragbares Element. Frank A. Glasgow, St. Louis. — Vom 18. September 1894.

No. 541 081. Akkumulator und Verfahren zur Herstellung derselben. Nathan H. Eilgerton, West Whiteland. — Vom 27. Februar 1894.

No. 541 146. Elektrolytisches Verfahren und Herstellung. H. Blackmann, New York. — Vom 2. Juli 1894.

No. 541 465. Elektrolytisches Verfahren und Apparat. Cl. J. J. Vautin, London. — Vom 26. Juni 1894.

England.

No. 10 448. Akkumulator. L. Falkero u. H. Lumley, London.

No. 10 792. Trockenbatterie für elektrolytische Zwecke und Packungsmaterial. W. Elliot, London.

No. 10 836. Neuerung an Akkumulatoren. Cl. Payen, London.

No. 10 951. Neuerung an Akkumulatoren. E. Freund, London.

No. 10 445. Neuerung in Apparaten für Elektrolyse von alkalischen Salzen mit Benutzung des Quecksilbers als Kathode. H. Chr. Fr. Strömer, London.

No. 10 929 und 10 930. Neuerung in Apparaten zur Elektrolyse von Chlorid-Lösungen. E. Hermite, E. J. Paterson und Cb. Fr. Cooper, London.

No. 11 032. Neuerung in Akkumulatoren. Tb. Erewin, London.

No. 11 222. Neuerung an galvanischen Batterien. D. G. Fitz-Gerald, London.

No. 11 016. Neuerungen in der elektrolytischen Zersetzung und insbesondere in der elektrolytischen Erzeugung von Bleichmitteln und deren Anwendung, sowie in dazu benutzten Elektroden und Apparaten. H. Blackmann, London.

No. 11 298. Gewinnung von Metallen, bezw. Legierungen durch Elektrolyse. E. Jordis, London.

No. 11 659. Neuerung in Elementen für Akkumulatoren. J. Th. Niblett, London.

No. 11 479. Elektrolytische Abscheidung kostbarer Metalle aus ihren Erzen oder anderen sie enthaltenden Materialien. J. Y. Johnson, London.

No. 11 547. Elektrolytisches Überziehen von Draht, Streifen und dgl. The Cowper-Coles Galvanising Syndicate, Ld., Sh. Ost Cowper-Coles und W. P. Routh, London.

No. 11 728. Galvanische Batterie und Umschalter für dieselbe. W. Shaw, Glasgow.

No. 11 864. Akkumulator. P. Ribbe, Liverpool.

No. 11 752. Elektrolytische Füllung von Gold und Silber. E. Andreoli, London.

No. 11 944. Neuerung in der elektrolytischen Füllung von Metallen und den dazu benutzten Apparaten. Ch. Raleigh, London.

(Aufgestellt durch das Patent- und technische Bureau von C. Gronert in Berlin.)

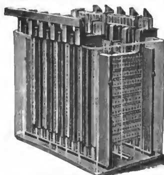
Mitteilung.

Zu der Abhandlung in No. 5: „Neuerungen in der elektrolytischen Alkaliindustrie" sendet uns Hr. Heargreaves folgende ergänzende Mitteilung: Beim Heargreaves-Boid-System wird das Alkali, im Vergleiche zu demjenigen mit gewöhnlichen geteilten Zellen, nicht in Gesellschaft mit einem unmässig grossen Anteil Salz erhalten; es ist jedoch für Handelszwecke genügend rein und viel reiner, als das durch den Le Blanc-Prozess erhaltene. Der Verbrauch der Feuerung ist ein geringer.

Die neue 1895er **YOST** - Schreibmaschinen. ist, wie bereits entschied., d. beste v. all. existirend.

Usb. 21000 Exempl. i. Gebrauch. Ref. Kaiserl. Patentamt, Berlin. Artillerie-Werkst. Art. Constructionsbureau u. Feuerwerks-Laboratorium Spandau u. a.

A. Beyerlen & Co., Berlin W. 41, Mauerstr. 94.



Mulden-Akkumulatoren

(Elektrische Stromsammler)

D. R.-P. No. 72330/74068. Patente in den meisten Kulturstaaten. Mitbenutzung des Patentes „Faure" (19026) vertraglich gesichert.

Unstreitig die zuverlässigsten im Betriebe. ✡ Höchster Nutzeffekt. Grösste Lebensdauer! ✡ Pr. Referenzen. ✡ Billigste Preise. Weitgehendste Garantieen. ✡ Auf Wunsch günstige Zahlungsbedingungen. Schnellste Lieferung. ✡ Kostenanschläge gratis.

Akkumulatoren-Industrie Dr. Lehmann & Mann

BERLIN O. 27.

Vertreter gesucht. — Preislisten gratis und franko.

Celluvert

unempfindlich gegen **Oele, Fette, Säuren, Feuchtigkeit, Stoss, Bruch,** leicht zu bearbeiten.
Farbe: roth, grauweiss, schwarz.

Sorte A, flexible (lederartig)

erhältlich in:

Originalplatten von ca. 1 × 1,7 m Format bei ca. ½—20 mm Dicke;
Röhren von ca. 60 cm Länge bei innerem Durchmesser von 20—50 mm und Wandstärke bis 12 mm.

Besser als **Leder, Gummi** etc. zu **Armaturen, Pumpenklappen, Manschetten, Stossscheiben** etc.

Sorte B, hart (hornartige Consistenz)

erhältlich in:

Originalplatten von ca. 1 × 1,7 m Format bei ca. ¼—35 mm Dicke (grauweiss und schwarz nur bis 20 mm);
Röhren von ca. 55 cm Länge bei innerem Durchmesser von ca. 6—25 mm u. Wandstärke von ca. 1—12 mm.
Stangen massiv und rund von ca. 1 m Länge bei ca. 5—30 mm Durchmesser.

(Dicke Sorten auch in kürzeren Enden.)

Ein vorzügliches Antifrictionsmaterial für jegliche mechanischen Zwecke, Zahnräder, Elektrische und Hitze-Isolation, Pulver- und Oelkuchen-Pressplatten etc.

„The Celluvert" ist Fabrikat der Kartavert Manufacturing Company in Wilmington, Del., Am.

Generalvertreter und Depositair

A. EMTER, Berlin SW. 13.

Vertreter für Norddeutschland der Platin-Affinerie und Schmelze G. Siebert, Hanau a. M.

Beilagen *erhalten durch die* ***„Elektrochemische Zeitschrift"*** *rationelle Verbreitung, viel billiger, wie auf jedem anderen Wege.*

Die Expedition der „Elektrochemischen Zeitschrift",
Berlin W., *Steglitzerstr. 49.*

S. Fischer, Verlag (technologische Abteilung), Berlin W. — Druck von Theodor Hofmann, Gera (Reuss).

Elektrochemische Zeitschrift.

Heft 7. 1895.

VERSUCHE ZUR CHARAKTERISTIK DES ACETYLENS.

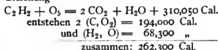
Von *Dr. Robert Lüpke.*

In der Geschichte der Chemie sehen wir häufig den Fall wiederkehren, dass die Praxis in grossem Masse Stoffe produziert, die in den wissenschaftlichen Laboratorien bereits Jahrzehnte vorher, freilich mit schwierigen Hilfsmitteln und in Spuren, erhalten wurden. Während diese kleinen Mengen zur Bestimmung der wesentlichsten Konstanten der Substanzen kaum hinreichten und zur Zeit ihrer Darstellung kostbare Objekte waren, die immer nur Wenigen zur Verfügung standen, wird durch die fabrikmässige Gewinnung das betreffende Material allgemein zugänglich gemacht. Dem wissenschaftlichen Forscher ist es nunmehr möglich, die Arbeit in weiterem Umfange wieder aufzunehmen, und, soweit es angeht, wird sich andererseits die Technik seine Erfolge zu Nutze machen. Wie sich so Praxis und Theorie einander fördern, zeigt aufs deutlichste das Calciumcarbid resp. das sich daraus ergebende Acetylen.

Obschon die Zeitschriften in den letzten Monaten zahlreiche Aufsätze über diese Stoffe brachten, so ist doch demnächst ein noch bedeutenderes Anwachsen der Litteratur zu erwarten. Zum Verständnis derselben wird daher für diejenigen, welche der Sache ferner stehen, eine kurze Zusammenfassung der bisher erzielten Resultate erwünscht sein. Ein besonderes Interesse aber dürften solche Experimente haben, welche geeignet sind, dem Lernenden das Wesen des Calciumcarbids und Acetylens zu demonstrieren.

Das Acetylen C_2H_2, ein an der Luft mit stark leuchtender Flamme brennendes Gas, ist der einzige Kohlenwasserstoff, der direkt aus den Elementen dargestellt ist. **Berthelot** führte diese Synthese aus, indem er den elektrischen Lichtbogen in einer Wasserstoffatmosphäre zwischen Kohlenspitzen überspringen liess. Hierbei wird eine bedeutende Energiemenge gebunden, da die Verbindungswärme des Acetylens — 47,750 Cal. beträgt, d. h. diese Wärme oder ein ihr äquivalentes Energiequantum ist aufzuwenden, um 24 g Kohlenstoff und 2 g Wasserstoff in Atome aufzulösen und beide Elemente zu 26 g oder 22,33 l Acetylen zu vereinigen.

Jene negative Verbindungswärme lässt sich aus der empirisch gefundenen Verbrennungswärme von 310,050 Cal. (bezogen auf flüssiges Wasser) berechnen. Nach der Gleichung



$$C_2H_2 + O_5 = 2\,CO_2 + H_2O + 310{,}050\ \text{Cal.}$$

entstehen $2\,(C, O_2) = 194{,}000$ Cal.
und $(H_2, O) = 68{,}300$ „

zusammen: 262,300 Cal.

Folglich zerfällt ein Grammmolekül C_2H_2 mit einer Wärmeentwickelung von

$310{,}050 - 262{,}300 = 47{,}750$ Cal. Dieselbe Wärmemenge wird aber bei der Synthese des Acetylens absorbiert.

Ergiebiger ist die indirekte Darstellungsweise aus den Carbiden, insbesondere des Calciums, CaC_2. Wirkt Wasser bei gewöhnlicher Temperatur auf dasselbe ein, so entwickeln sich nach der Gleichung



$$CaC_2 + H_2O = C_2H_2 + CaO$$

reichliche Mengen von Acetylen, gerade so, wie sich unter dem Einfluss der Salzsäure aus dem in der Eisenfeile enthaltenen Eisencarbid Kohlenwasserstoffe, aus dem Magnesiumsilicid Siliciumwasserstoff, aus dem Eisensulfid Schwefelwasserstoff oder aus dem Zinkphosphid Phosphorwasserstoff neben den entsprechenden Chloriden bilden. In kleinen Mengen war das Calciumcarbid schon 1862 von **Wöhler** auf chemischem Wege durch Reduktion eines aus Calciumoxyd und Zinkoxyd bestehenden Gemisches mit Kohle in der Weissgluthitze erhalten. Leichter entsteht das Bariumcarbid, wenn man noch die reduzierende Kraft des Magnesiums zu Hilfe nimmt. Entsprechend der Gleichung

$$Ba\,CO_3 + Mg_3 + C = Ba\,C_2 + 3\,MgO$$

menge man 16 Teile trockenes Bariumcarbonat, 6 Teile Magnesiumpulver und 1 Teil trocknes Kohlenpulver, bringe einige Gramm dieses Gemisches in ein Reagensglas und erhitze letzteres mit dem Bunsenbrenner. Nach kurzer Zeit tritt unter Glüherscheinung eine lebhafte Reaktion ein, infolge deren das Ge-

fäss in der Regel zerstört wird. Fügt man zu dem Produkt einen Tropfen Wasser, so giebt sich das Acetylen beim Entzünden an seiner russenden Flamme zu erkennen.

Die chemische Wirkung des Magnesiums lässt sich nun vorteilhafterweise durch die mittels des elektrischen Stromes erzielbare Wärme ersetzen, und so stellte Moissan im Jahre 1893 in der Hitze des Lichtbogens aus einem Gemisch von Calciumoxyd und Kohle das Calciumcarbid dar. Der Versuch lässt sich auch im Kleinen ausführen, wie F. Krüger[1]) angiebt. Der Vorgang



$$CaO + 3\,C = Ca\,C_2 + CO$$

ist ein chemischer, wird aber durch die elektrische Energie vermittelt. Letztere wirkt nicht elektrolytisch, denn auch Wechselstrom leitet den Prozess ein. Sie dient daher wie im Cowles-Ofen bei der Gewinnung des Aluminiums aus Aluminiumoxyd und Kohle oder des Carborundums aus Sand und Kohle ausschliesslich als Wärmequelle.

Fabrikmässig wurde das Calciumcarbid zuerst 1894 in Amerika von Willson gewonnen.[2]) Seitdem haben auch in Europa verschiedene Elektrizitätswerke mit der Calciumcarbid-Fabrikation begonnen. Bei grösseren Bezügen giebt die Aluminium-Industrie in Neuhausen das kg für 40 pf. ab. Durchschnittlich lassen sich daraus nach den Mitteilungen der Fabrik 275 l C_2H_2 gewinnen. Da 1 kg reines CaC_2 348,9 l C_2H_2 liefern muss, so enthält das Neuhausener Produkt 79 % CaC_2.

Im elektrischen Ofen zeigt das Calciumcarbid dickflüssige Konsistenz. Beim Abkühlen erstarrt es zu einer bronzebraunen bis grauen krystallinischen Masse, welche sich nur in der Hitze des Lichtbogens wieder schmelzen lässt und so hart ist wie Granit.

Will man aus demselben für Vorlesungszwecke Acetylen darstellen, so darf das Wasser nur tropfenweise einwirken. In den Erlenmeyer'schen Kolben *K* (Fig. 1) bringe man etwa 50 g Calciumcarbid in Stücken und verschliesse ihn mit einem Pfropfen, der den spitz ausgezogenen, Wasser enthaltenden Hahntrichter *T* und ein Gasentbindungsrohr trägt. *F* ist als Waschflasche vorgelegt, in der sich Wasser befindet. Bei passender Stellung des Hahnes erhält man einen regelmässigen Gasstrom. Das Calciumcarbid zerfällt unter bedeutender Volumvergrösserung und Wärmeentwickelung, die grösstenteils durch die Wasseraufnahme seitens des entstehenden Calciumoxydes bedingt sind, zu einem fast rein weissen, nur mit wenigen Kohlenstücken gemischten Pulver von CaO_2H_2. Die so leicht von statten gehende Gasentbindung

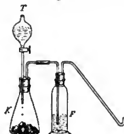


Fig. 1.

ist auch der Grund, warum das Calciumcarbid an der (immer Wasserdampf enthaltenden) Luft nach Acetylen, dessen intensiver Geruch dem des Phosphorwasserstoffes ähnlich ist, riecht und von selbst zerfällt, wofern es nicht in gut verschlossenen Gefässen (Stöpsel mit Paraffindichten) aufbewahrt wird. Ein haselnussgrosses Stück geht unter dem Einfluss des Wasserdampfes der Luft in 12 bis 20 Stunden durch die ganze Masse in ein wallnussgrosses Häufchen von Ätzkalk über.

Unter den Apparaten für konstante Gasentwickelung sind bei Benutzung des Neuhausener Calciumcarbids wegen des hohen Prozentgehalts desselben die Kipp'schen Apparate nicht geeignet. Dagegen ist eine dem Döbereiner'schen Feuerzeug nachgebildete Anordnung zu empfehlen. Sie ist im Wesentlichen aus der Figur 2 zu erkennen. Doch sind bestimmte Dimensionen der einzelnen Teile des Apparates zu beobachten, falls er eine Acetylenflamme ergeben soll, die einige Zeit andauert. Der Cylinder *C* ist 13 cm weit und 31 cm hoch.

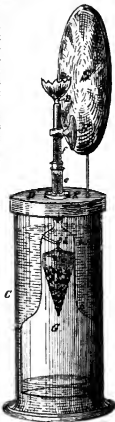


Fig. 2.

[1]) D. Zeitschr. 1895. II. 30.

[2]) Über die Priorität der Darstellung des Calciumcarbides auf elektrischem Wege ist inzwischen zwischen Moissan und Willson eine Kontroverse entstanden. Anm. d. Red.

Der Deckel *D* aus Holz greift mit seinem Rand über den des Cylinders hinweg und ist auf der Unterseite, um den Auftrieb der Glocke *G* zu kompensieren, mit 2 kg Blei ausgegossen. Mittels des Korkes *K* ist die Glocke *G* an ihrem oberen 12 cm langen und $2^1/_2$ cm weiten Stiel befestigt. Die Glockenstücke ab und cd sind $5^1/_2$ cm bezw. 10 cm weit und 10 cmbezw. 11 hoch, so dass der gesamte Inhalt der Glocke zirca 2 l, und der Wasserdruck, welchem das Gas unterliegt, mindestens 12 cm beträgt. An dem in der Glockenwand eingeschmolzenen Haken h ist mittels Eisendraht das konische Glaseimerchen E befestigt, welches 4 cm weit und 10 cm hoch und mit spiralig angeordneten, 2 mm weiten Löchern versehen ist. Soll die Flamme etwa eine Stunde brennen, so ist das Eimerchen mit 75 g Calciumcarbid in haselnussgrossen Stücken zu füllen. Um den Wasserdampf, der infolge der Reaktionswärme dem Acetylen reichlich beigemischt ist und sowohl die Leuchtkraft der Flamme sehr beeinträchtigen, als auch nach der Kondensation oberhalb des Hahnes H das unangenehme Zucken derselben bewirken würde, möglichst zu beseitigen, sind bei *e* und *f* kleine Cylinderbürsten aus Wolle eingeschoben. An ihnen kondensiert sich der Wasserdampf ziemlich leicht, so dass das Wasser von der Drahtaxe der Bürsten beständig abtropft. Dem Hahn *H* ist mit Gyps ein für Pintsch'sche Ölgaslampen gebräuchlicher Specksteinschnittbrenner *B* aufgekittet, dessen Schlitz so fein ist, dass das Acetylen mit einer nicht russenden, halbkreisförmigen, 5—6 cm breiten Flamme brennt. Mittels des metallenen Hohlspiegels *S* lassen sich die Lichtstrahlen nach einer bestimmten Richtung konzentrieren.

Für eine grössere Reihe von Experimenten mit Acetylen ist es ratsam, einen Glasgasometer von etwa 10 l Inhalt mit dem Gase zu füllen, doch nicht über Wasser, da dieses bei 18° das gleiche Volumen Acetylen löst, sondern über konzentrierter Kochsalzlösung, von welcher 100 Vol. nur 5 Vol. des Gases absorbieren. Noch bequemer würde die Benutzung des komprimierten Gases[1]) sein, welches in nächster Zeit käuflich zu haben ist. Das Acetylen kondensiert sich zu einer farblosen Flüssigkeit (sp. Gew. 0,42) etwa unter denselben Bedingungen wie das Kohlendioxyd, da seine kritische Temperatur 37° und sein kritischer Druck 68 Atm. beträgt.

Das Acetylen hat einen eigentümlichen Geruch, der, wie erwähnt, an den des Phosphorwasserstoffs und auch des Leuchtgases, in welchem immer kleine Mengen Acetylen vorkommen, erinnert. Es ist giftig, und zwar in demselben Grade als Kohlenoxyd, von welchem bekanntlich schon 0,4 % tötlich wirken, zeichnet sich aber vor diesem dadurch aus, dass es sich dem Geruchssinn leicht verrät. Chemisch erkennt man das Acetylen an seiner Silberverbindung $C_2HAg \cdot AgOH$, die als gelber Niederschlag fällt, wenn man das Gas in eine ammoniakalische Silbernitratlösung leitet. Auf diese Weise lassen sich auch diejenigen Mengen von Acetylen schnell nach-

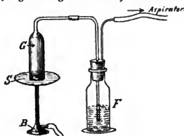


Fig. 3.

weisen, die dem Leuchtgas beigemischt sind, welches einen „durchgeschlagenen" Bunsenbrenner passiert. Fig. 3 stellt den hierzu geeigneten Apparat dar, wie er in E. Fischer's Vorlesungen über organische Chemie gebraucht wird. Der Mündung des Brenners *B* ist die Eisenblechscheibe *S* aufgesetzt. Auf letzterer ruht die Glocke *G* und an diese ist die mit der Absorptionsflüssigkeit gefüllte Flasche *F* angeschlossen. Mit einer verdünnten mit Ammoniak übersättigten Lösung des (käuflichen) Kupferchlorürs erzeugt das Acetylen einen rotbraunen ebenfalls charakteristischen Niederschlag von Acetylenkupfer $C_2HCu \cdot CuOH$. Filtriert man diese Niederschläge, wäscht sie mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther aus und lässt sie trocknen, so lässt sich ihre explosible Natur ohne Gefahr dadurch zeigen, dass man erbsengrosse Massen derselben auf einem Eisenblech erhitzt. Bei über 120° erfolgen Detonationen, die namentlich bei der Silberverbindung äusserst heftig sind. Die Geschichte der Gastechnik berichtet von beträchtlichen Explosionen, die vor Jahren gelegentlich eintraten, als man kupferne Röhren statt der eisernen zur Leuchtgasleitung benutzt hatte. Im trockenen Zustand können jene Verbindungen längere Zeit aufbewahrt werden. Da die Explosion auch durch den Stoss erfolgt, so hat man versucht, diese Stoffe statt des gefährlicheren Knallquecksilbers zur Zündung der Sprengkörper zu verwenden. Doch hat

[1]) In einer Mannheimer Fabrik ist man im Begriff, flüssiges Acetylen in Stahlbomben herzustellen.

sich hierzu ihre Wirkung nicht kräftig genug erwiesen.

Der Thatsache gemäss, dass das Acetylen eine endothermische Verbindung ist



$$[(C_2, H_2) = 47{,}750 \text{ Cal.}]$$

sowie nach seiner Konstitutionsformel $\begin{matrix} C-H \\ ||| \\ C-H \end{matrix}$, zufolge deren die beiden Kohlenstoffatome dreifach und daher nur locker gebunden sind, lässt sich erwarten, dass es chemisch sehr reaktionsfähig ist. Das chemische Verhalten des Acetylens bestätigt diesen Schluss, wie die folgende Reihe von Versuchen veranschaulicht.

Entzündet man das in einem langen, engen Cylinder aufgefangene Gas, so verbrennt es mit stark russender Flamme, während sich ein dichter Kohlenstoffbelag an der Cylinderwand absetzt, ein Beweis für die leichte Zersetzbarkeit des Gases, von welchem bei Mangel an Luftzutritt grösstenteils nur der Wasserstoff verbrennt. Mischt man aber das Acetylen mit der erforderlichen Sauerstoffmenge, also nach der Gleichung



$$C_2H_2 + O_5 = 2\ CO_2 + H_2O$$

im Verhältnis von 2 : 5, so erfolgt beim Entzünden eine ausserordentlich heftige Explosion. Ganz gefahrlos ist der Versuch, wenn man sich eines Messingcylinders von 1 cm Wandstärke und der Form Fig. 4 (5 × 23 cm



Fig. 4.

Innenraum) bedient. Der Explosionsdruck ist so stark, dass ein Bündel brennender Holzfäden, mit welchem man die Entzündung vornimmt, in kleine Stücke zerstreut wird. Da sich die Temperatur der in Sauerstoff verbrennenden Acetylenflamme nach der Berechnung

$$\frac{310050}{2 \cdot 44 \cdot 0{,}2169 + 18 \cdot 0{,}4805} = 11178^0$$

auf 11178° belaufen müsste, so würde jener Druck (1 + 0,00366 · 11178) = 41,9 Atm. d. h. 43 kg/cm² betragen. Mit Luft explodiert das Acetylen am kräftigsten, wenn auf 1 Vol. des letzteren 12 Vol. Luft kommen. Aus der theoretischen Verbrennungstemperatur in Luft (3200°) würde sich ein Druck von 12,71 Atm. resp. 13 kg/cm² ergeben. Die Explosion geht eben noch von statten, wenn Acetylen und Luft im Verhältnis von 4 : 5 stehen. Berechnet man wie oben die Wirksamkeit des Wasserstoffs und Leuchtgases, so gelangt man zu folgender Tabelle:

	1 m³ Gas leistet die Arbeit von		Verbrennung in Sauerstoff		Verbrennung in Luft	
	Cal.	H.P.St.	Temp.	Druck	Temp.	Druck
			Celsius	Atm.	Celsius	Atm.
Wasserst.	3045	4,782	6700°	25,5	2653°	10,71
Leuchtgas	5400	8,480	7100°	27,0	2556°	10,35
Acetylen	11885	21,804	11178°	41,9	3200°	12,71

Wie man sieht, ist das Acetylen den beiden anderen Gasen an Arbeitsfähigkeit überlegen. Es fragt sich indessen welche theoretische Energieausbeute durch die Vergasung des Kohlenstoffs in Form von Acetylen erzielt werden könnte. Fasst man die beiden Gleichungen, nach denen letzteres entsteht,



$$3\ C + CaO = CaC_2 + CO.$$



$$CaC_2 + H_2O = CaO + C_2H_2$$

zusammen, so erhält man



$$3\ C + H_2O = C_2H_2 + CO.$$

Demnach sind an elektrischer Energie aufzuwenden 47,760 + 68,460 — 29,690 = 86,540 Cal.[1]) Die sich ergebenden 22,33 l C_2H_2 repräsentieren 310,050 Cal. Also werden mittels 3 × 12 = 36 g Reaktionskohle 310,050 — 86,540 = 223,510 Cal. gewonnen, wenn der Kohlenstoff in der Verbindungsform des Acetylens verbrennt. Da aber bei direkter Verbrennung jener Kohlenstoffmenge 3 · 97,650 = 292,950 Cal. entbunden werden würden, so beträgt der theoretische Nutzeffekt 76,2 %. Der Verlust wird durch das entweichende Kohlenoxyd bedingt.

Aus 1 kg Rohkohle, die unter Entwickelung von 7423 Cal. direkt verbrennen würde, lassen sich 327 l Leuchtgas mit einem Heizwert von 1900 Cal. erhalten. Der Nutzeffekt würde nur 25,6 % betragen. Selbst wenn man den Brennwert des Kokes, nämlich 47,9 % desjenigen der Rohkohle, hinzufügt, würden erst 73,5 % der Energie der letzteren ausgenutzt. Es wäre somit zum Betriebe der Gasmotoren das Acetylen vorzuziehen, falls die zu seiner Bereitung aufzuwendende Energie nicht zu teuer wäre.

Mit dem Dowsongas freilich, welches ein Gemisch von Generatorgas und Wassergas

---

[1]) $(C_2H_2) = -\ 47{,}760$ Cal.
$(H_2, O) = +\ 68{,}460$ „
$(C, O) = +\ 29{,}690$ „

ist, und immer mehr und mehr zu mechanischer Arbeitsleistung eingeführt wird, dürfte das Acetylen selbst bei dem denkbar niedrigsten Preis der elektrischen Energie nicht konkurrieren können. Denn 1 kg Rohkohle liefert 4700 l Dowsongas mit einem Heizwert von 6200 Cal. d. h. 83,5 % Wärmeabgabe, so dass dieses Gas die rentabelste Form der Kohlenvergasung ist.

Der Heizwert des Acetylens hat also vorläufig noch keine praktische Bedeutung. Wohl aber dürfte das hohe Reduktionsvermögen des Calciumcarbids, in welchem ja, wie in dem Acetylen, zwei leicht oxydierbare Elemente enthalten sind, in der Flusseisenbereitung eine Rolle spielen.

Deutlicher noch als bei der Verbrennung zeigt sich die lockere Bindung des Acetylenmoleküls in seinem Verhalten gegen Chlor. Findet schon die Vereinigung des Aethylens C_2H_4 mit dem Chlor bei diffusem Tageslicht, wenn auch langsam, und ohne Lichterscheinung, statt, so wird anzunehmen sein, dass Chlor und Acetylen bei weitem kräftiger auf einander reagieren. In der That erfolgt die Reaktion unter Entflammung des Acetylens und starker Russbildung selbst bei sehr schwacher Isolation. Der Versuch gelingt leicht mittels des doppelwandigen Rohres Fig. 5, an

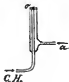


Fig. 5.

dessen Mündung *o* die Gase zusammentreten. Die Erscheinung tritt (auch Abends) sofort ein, falls ein kleines Stück Magnesiumband in der Entfernung eines Meters vom Apparat abgebrannt wird. Zur Demonstration der chemischen Wirkung des Lichtes dürfte dieser Versuch wohl geeignet sein. Auf jeden Fall ist er sicherer und bequemer als die Explosion eines Wasserstoff-Chlor- oder Aethylen-Chlor-Gemisches. Noch einfacher gestaltet sich die Anordnung, indem man beide Gase in dem nämlichen Gefäss erst entstehen lässt. In einem kleinen Cylinder (3 × 20 cm) giesse man etwa 30 cm³ konzentrierter Chlorkalklösung und füge hierzu einige Körnchen Calciumcarbid und einige Tropfen Salzsäure. Unter blendender Lichtentwickelung und schwacher Detonation tritt die Reaktion ein und wiederholt sich, sobald sich wieder genügende Gasmengen entwickelt haben. Die Innenwand des Cylinders erscheint durch die Kohlenstoffabscheidung völlig geschwärzt. Der Vorgang erinnert offenbar an den selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff, wie er bei der Einwirkung des Calciumphosphids auf Wasser entsteht. Interessant aber ist es, dass der Versuch auch in der Dunkelheit gelingt. Wahrscheinlich genügt schon die geringe Wärmeentwickelung des Reaktionsgemisches, die Entzündung herbeizuführen.

Da wegen der dreifachen Bindung der beiden Kohlenstoffatome das Acetylen bestrebt ist, in stabilere Formen überzugehen, so eröffnet es dem organischen Chemiker ein weites Feld der Arbeit. Man weiss bereits, dass sich das Acetylen leicht zu den ringförmig konstruierten Kohlenwasserstoffen des Benzols C_6H_6, Styrols C_8H_8, Retens $C_{18}H_{18}$ etc. polymerisiert. Beschickt man den Acetylenentwickler Fig. 1 mit etwa 150 gr Calciumcarbid, so dass der Gasstrom stundenlang anhält, trocknet das Gas mit Chlorcalcium und leitet es durch eine im Lampenofen erhitzte, mit Porzellanscherben gefüllte Porzellanröhre, an welche ein Kühler nebst Vorlage angeschlossen ist, so sammelt sich in letzterer ein dickflüssiger schwarzer Teer an. Seine Menge beläuft sich nach fünfstündiger Dauer des Versuchs auf etwa 40 cm³. Ein Tropfen dieses Teers erteilt dem Alkohol eine grünblaue Fluorescenz, die derjenigen des Petroleums ähnlich ist. Bei 100° lässt sich eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit abdestillieren, die auch den Geruch des Petroleums hat und jedenfalls der Hauptsache nach aus Benzol besteht.

Ferner ist auch die Synthese des Aethylalkohols möglich, indem man durch Lösung der Bindungen der beiden Kohlenstoffatome erst Aethylen C_2H_4 und dann Aethylschwefelsäure $C_2C_5 \cdot HSO_4$ darstellt, die behufs Bildung von Alkohol nur verseift zu werden braucht.

Mit Stickstoff gemischt lässt sich das Acetylen zu Blausäure vereinigen, und diese ist in mannigfache Stickstoffverbindungen überführbar. Ja es ist, seitdem E. Fischer das Problem der Zuckersynthese gelöst hat, die Hoffnung nicht aussichtslos, dass dereinst auch die Synthese der Eiweisskörper vom Acetylen aus gelingen wird.

Haben aber auch alle jene Synthesen einen grossen wissenschaftlichen Wert, so liegt doch ihre praktische Ausnutzung von dem gegenwärtigen Standpunkt aus in weiter Ferne.

Dagegen ist es zu erwarten, dass sich das Acetylen auf Grund seiner hohen Leuchtkraft in dem in der Beleuchtungstechnik jetzt so lebhaft geführten Kampfe einen hervorragenden Platz erobern wird.

Von allen Kohlenwasserstoffen zeigt das

Acetylen die höchste Leuchtkraft. Wie intensiv seine Flamme leuchtet, beweist die Verbrennung mittels des Pintschschen Oelgasbrenners No. 1 in dem in Fig. 2 dargestellten Apparat. Einfacher noch lässt sich die Helligkeit der Acetylenflamme demonstrieren, indem man zu einem Stückchen Calciumcarbid, etwa 3 g, in dem mit einem Fuss versehenen Reagensglas Fig. 6 einige



Fig. 6.

Tropfen Wasser fügt, das Glas mit einem eine Röhre tragenden Pfropfen verschliesst und entzündet. Damit das kondensierte Wasser vom unteren Ende jener Röhre schneller abtropft, ist sie hier schräg abgeschliffen und mit einer seitlichen kleinen Oeffnung versehen. Am oberen Ende ist eine Platinblechhülse eingeschmolzen, die bis auf einen schmalen Schlitz zusammengedrückt ist. Wenn der Gasdruck im Reagensglas bis auf ein gewisses Mass gesunken ist, brennt das Acetylen mit blendend weisser, nicht russender, etwa 1 cm hoher Flamme, und der Apparat gleicht dann einer brennenden Kerze.

In betreff der Erklärung der Leuchtkraft einer Kohlenwasserstoffflamme stimmen die Ansichten nicht völlig überein. Am wahrscheinlichsten ist es, dass sich die im äusseren Flammenmantel durch die vollständige Verbrennung erzeugte Hitze in den mittleren Mantel fortpflanzt, die Kohlenwasserstoffe desselben, namentlich C_2H_4, C_2H_2 und C_6H_6, unter Abspaltung von Kohlenstoff zersetzt und letzteren auf eine mehr oder weniger hohe Temperatur bringt. In der That nimmt im Allgemeinen die Leuchtkraft einer Flamme mit dem Gehalt an Kohlenstoff und der durch die Verbrennung hervorgebrachten Temperatur zu. In der folgenden Tabelle bedeutet p die Kohlenstoffmenge in Bezug auf 1 Gewichtsteil Wasserstoff, t die theoretische Verbrennungstemperatur in Luft, und L die Zahl der Normalkerzen, welche sich nach einer Notiz in der Ztschr. für Beleuchtungswesen I, 99 ergeben, wenn 5 engl. cbf. in einer Stunde verbrennen.

Kohlenwasserstoff	p	t⁰C.	L	$\frac{L}{t \cdot p}$
CH_4	3,0	2400	5,2	0,000722
C_2H_6	4,0	2850	35,7	0,003131
C_3H_8	4,5	2853	56,7	0,004416
C_2H_4	6,0	2750	70,0	0,004242
C_2H_2	12,0	3200	210,0	0,005468

Indessen sind die Werte L/t . p nicht gleich, so dass eine direkte Proportionalität zwischen den Grössen L, t und p nicht besteht. Es hängt daher von dem weiteren, noch nicht genau bekannten Verlauf der chemischen Prozesse im mittleren Mantel ab, welcher Prozentsatz der chemischen Energie in Licht übergeführt wird. Jedenfalls erweist sich nach dieser theoretischen Erörterung das Acetylen obigen Kohlenwasserstoffen überlegen.

Die Anforderungen, welche die Beleuchtungstechnik an die praktische Verwendung eines Leuchtstoffes stellt, lassen sich kurz dahin zusammenfassen, dass derselbe bei möglichst geringem Preis und bequemer Handhabung viel Licht, dagegen wenig Wärme und wenig Verbrennungsprodukte entwickelt. Die praktische Verwertung eines Leuchtstoffes hängt daher unter anderem von der Konstruktion der Lampen ab, und für diese kommt ausser der Natur des Leuchtstoffes selbst das darin verbrennende Quantum sowie der Temperaturgrad sowohl des Leuchtstoffes als der Luft beim Beginn der Verbrennung in Betracht. Für eine brauchbare Acetylenlampe wäre noch zu unterscheiden, ob dieselbe mit bereits fertigem, also kondensiertem Acetylen zu speisen ist, oder ob sich das Gas in ihr aus Calciumcarbid erst bilden soll. In letzterem Fall wäre der Reaktionswärme und der Wasserdampfbildung Rechnung zu tragen. Gemäss der Ztschr. für Beleuchtungswesen I, 179 soll sich die Regina-Lampe von Schülke zur Beleuchtung mittels reinen Acetylens eignen. Nach den Messungen von Wedding werden in dieser Lampe bei einem stündlichen Verbrauch von 21,41 l C_2H_2 30 N. K. erzeugt. 100 N. K. St. würden daher einen Konsum von 71 l C_2H_2 im Preise von 11,33 pf. (1 kg CaC_2 = 275 l C_2H_2 = 40 pf.) voraussetzen.

Da das elektrische Glühlicht pro 100 N.K.St. 300 bis 350 Wattstunden verbraucht, und gegenwärtig 100 Wattstunden für Beleuchtungszwecke durchschnittlich 7 pf. (inkl. Lampener-

satz) kosten, so würde bei Acetylenbeleuchtung trotz des noch hohen Preises des Calciumcarbids gegenüber dem elektrischen Glühlicht eine Ersparnis von 54,59 % erzielt werden können. Selbstverständlich fallen die Unkosten beider mit dem Kostenpreis der elektrischen Energie. Doch ist letztere für metallurgische Zwecke, also auch zur Carbidgewinnung, billiger als für Beleuchtungszwecke und kann, weil der Verbrauch des Carbids an die Oertlichkeit der Quelle der elektrischen Energie (Wasserkraft) nicht gebunden ist, unter Umständen ganz erheblich wohlfeiler werden, als die zur direkten Beleuchtung in Glühlampen aufzuwendende elektrische Energie. Die Aachener Werke geben jetzt 100 Wattstunden für Motorenbetrieb zu 1,8 pf. ab. Nun bedarf es zur Gewinnung von 1 kg reinen Carbids der Theorie nach der elektrischen Zufuhr von 1352 Cal. = 1562 Wattstunden. Mit Berücksichtigung des Preises der Reduktionskohle (1 t = 20 M.) würden also 71 l C_2H_2 nur 5,95 pf. kosten, und die Ersparnis der Acetylenbeleuchtung gegenüber dem elektrischen Glühlicht würde sich unter obigen Bedingungen auf 73,82 % belaufen.

Mit dem Bogenlicht dagegen kann das Acetylenlicht noch nicht konkurrieren, da 100 N. K. St. Bogenlicht (100 Wattstunden = 7 pf.) nur 4,48 pf. kosten. Freilich käme der Acetylenlampe der Umstand zu gute, dass sie leichter zu handhaben ist und in vielen Fällen genügt, in denen eine Helligkeit, wie sie Bogenlicht liefert, nicht verlangt wird.

In Vergleich mit dem Petroleumlicht der Prometheuslampe (29 N. K. bei 0,105 l stündigem Verbrauch à l 30 pf. sind die Kosten des Acetylenlichts der Regina-Lampe dieselben. Doch erzeugt letztere nur den dritten Teil der Wärme und den fünften Teil an Kohlendioxyd.

Gegen das Leuchtgas, wenn es in Argandlampen verbrannt wird, könnte das Acetylen wohl aufkommen. Denn 100 N. K. St. der Argandlampe (20 N. K erfordern 180 l Leuchtgas pro Stunde kosten 14,40 (à m^3 16 pf.) Die Reginalampe spart somit 28,5 %, und das Leuchtvermögen gleicher Volumina Leuchtgas und Acetylen in jenen Lampen verhält sich wie 1 : 12,7. Letztere Zahl macht es daher anschaulich, dass das Acetylen das Leuchtgas noch mehr durch seine Lichtemission als durch seine mechanische Leistungsfähigkeit übertrifft. Es ist ein ganz ausserordentlicher Lichtakkumulator, namentlich im verflüssigten Zustand, denn 10 l flüssiges Acetylen, welche 3600 l Gas entsprechen, repräsentieren 3600 . $^{100}/_{71}$ = 5070 N. K. St. oder sind imstande, eine Reginalampe 7 Tage lang mit einer Flamme von 30 NK brennen zu lassen. In den Fällen also, wo der Anschluss an eine Leuchtgasfabrik nicht durchführbar ist, und mehr auf eine länger anhaltende Helligkeit als auf die Kosten gesehen werden muss, wie im Signalwesen oder bei der Waggon- und Bojenbeleuchtung, dürfte die praktische Verwendung des Acetylens wohl in Frage kommen.

Für die Beleuchtung von Wagen und Bojen ist bisher das Ölgas in Gebrauch gewesen. Setzt man 1 m^3 Ölgas mit 24 pf. an, so betragen zwar die Kosten für 100 N. K. St bei einem Konsum von 250 l nur 6 pf., also nur 57 % derjenigen des Acetylens. Aber denselben Lichteffekt erzielt man mit nur 71 l Acetylen, und da sich letzteres in weit grösseren Mengen komprimieren lässt, so würde es ferner den Vorteil bieten, dass eine Auswechslung der Recipienten nicht so oft vorgenommen zu werden braucht.

Noch auf einen anderen Vorzug der Acetylenbeleuchtung gegenüber der Leuchtgasbeleuchtung sei hier hingewiesen, den zuerst A. Frank im V. z. B. des Gewerbefleisses am 4. Februar 1895 hervorgehoben hat. Nach seiner Berechnung reichen zur Gewinnung von 1000 kg Calciumcarbid, selbst bei Maschinenbetrieb der Dynamos, 3400 kg Steinkohlen mittlerer Güte hin, während die gleiche Lichtmenge, wenn sie mit Leuchtgas erzeugt werden soll, das dreifache Quantum guter Steinkohlen erfordert. Falls Wasserkraft zum Betrieb der Dynamos zur Verfügung steht, würde die Kostenersparniss sogar 90 % übersteigen. Da es nun von nationalökonischem Interesse ist, die Kohlenvorräte möglichst zu schonen, so kommt auch in dieser Hinsicht das Acetylen zur Geltung.

Wenn aber auch gegenwärtig das Acetylen das Leuchtgas noch nicht verdrängen wird, so beschäftigt man sich doch viel mit der Frage, ob es nicht einstweilen zur Aufbesserung resp. Karburierung desselben herangezogen werden könnte, wozu bisher das immer nur in beschränkten Mengen anwendbare Benzol empfohlen wurde. Die diesbezüglichen Versuche der Acetylencarburierung haben mit Rücksicht auf den jetzigen Preis des Acetylens ein günstiges Resultat nicht ergeben. Acetylen vermag zwar die Leuchtkraft des Leuchtgases ganz bedeutend zu erhöhen, denn ein Zusatz von 11,2 Volumprozent Acetylen bewirkt eine Steigerung der Leuchtkraft einer Schnittbrennerflamme von 16 auf 56 NK. Aber der Preis des Gemisches stellt sich dann auf 23 pf. für 100 NKSt (1 kg CaC_2 = 40 pf). Vorteilhafter erweist sich eine

Mischung von Acetylen mit Luft. Besteht dieselbe aus etwa gleichem Volumen beider, so hat die Schnittbrennerflamme eine Lichtstärke von 46 NK bei 42,5 l Acetylenverbrauch pro Stunde, und der Preis für 100 N. K. St. beträgt 13,96 pf., während die gleiche durch Leuchtgas im Schnittbrenner erzeugte Lichtmenge 16 pf. kostet.

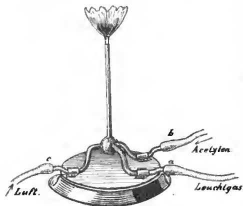


Fig. 7.

Wie sich die Leuchtkraft jener Gasmischungen verhält, lässt sich durch einen mit drei Zuleitungen versehenen Gasleuchter (Fig. 7) demonstrieren, welchem ein Zweilochbrenner aus Speckstein mittels Siegellack aufgekittet ist. Der Apparat gestattet die verschiedensten Combinationen von Leuchtgas, Acetylen und Luft.

Wofern sich nun das Acetylen allgemeineren Eingang in die Praxis erringen sollte, müsste es vor Allem den Kampf mit derjenigen Lichtquelle aufnehmen, die heutzutage für Haus- und Strassenbeleuchtung unübertroffen dasteht, nämlich mit dem neuen Auer'schen Gasglühlicht. Für sich allein freilich ist es diesem Gegner nicht gewachsen. Die Auer-Licht-Leuchtgasflamme verbraucht bei 57 NK Lichtstärke pro Stunde nur 112 l Leuchtgas, so dass sich die Unkosten für 100 N.K.St. unter Berücksichtigung der Abnutzung der Strümpfe und der Abnahme ihres Emissionsvermögens auf nur 4,34 pf. belaufen. Wird der Auer-Brenner mit Wassergas (1 m^3 = 5 pf.) gespeist, so wird seine Leuchtkraft bei 210 l stündigem Gasverbrauch noch auf 70 NK erhöht, und dann sind 100 N. K. St. sogar für 2,30 pf. zu haben. Auf welche Weise das Acetylen diesem Lichte gegenüber zur Geltung kommen könnte, muss vorläufig der Zukunft überlassen bleiben. Möglich wäre es, dass es als Karburierungsmittel des Wassergases, welches gegenwärtig das billigste aller technischen Brenngase ist und zugleich die heisseste Flamme entwickelt, eine Rolle spielen wird. Messungen dieser Kombination sind noch nicht bekannt.

Vielleicht liesse sich das Acetylen für diesen Zweck synthetisch erzeugen, denn im Kleinen gelingt das Experiment vollkommen. Man verwende zum Versuch einen etwa 500 cm^3 grossen Kolben mit drei Tuben t_1, t_2, t_3 und einem Ansatzrohr *r* (Fig. 8). In t_1 und t_2 befinden sich zwei Stäbe aus Retortenkohle, während t_3 eine Glasröhre mit einer eingeschmolzenen Platinhülse *h* trägt. Füllt man den Kolben von *r* aus mit trockenem, sorgfältig gereinigtem Wasserstoff, zündet letzteren bei *h* an und erzeugt mittels einer Batterie von 24 Akkumulatoren zwischen den Kohlenspitzen einen schwachen Lichtbogen, so wird die Wasserstoffflamme sogleich leuchtend. Das Acetylen lässt sich thatsächlich nachweisen, wenn man das aus *h* kommende Gas in ammoniakalische Silbernitratlösung leitet, den Acetylenniederschlag trocknet und zur Explosion bringt. Je langsamer der Wasserstoffstrom den Kolben passiert, um so mehr Acetylen wird gebildet, so dass man es ganz in der Hand hat, die Leuchtkraft der Flamme zu variieren. Man würde durch dieses Verfahren, falls es im Grossen ausführbar wäre, elektrische Energie in Form eines lichtgebenden Stoffes aufspeichern und beliebig verteilen können.

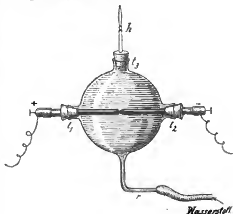


Fig. 8.

Zum weiteren Vergleich der praktischen Brauchbarkeit der verschiedensten Lichtquellen sei schliesslich auf folgende beiden Tabellen verwiesen, die auf Grund der neuesten Daten zusammengestellt sind. Es sei hierzu bemerkt,

dass zwar eine billige Lichtquelle relativ viel Licht liefern kann; ob sie aber in Gebrauch zu nehmen ist, hängt noch von dem Zweck ab, dem sie zu genügen hat. Denn an die Beleuchtung von Strassen und Bauplätzen, von Sälen, Kirchen, Theatern, Fabrikräumen, Wohnungen etc. werden die verschiedensten Anforderungen zu stellen sein.[1])

Leuchtstoff und Lampe	Lichtstärke der Flammen in N. K.	Konsum des Leuchtstoffs pro Stunde	Für 100 Normalkerzenstunden				Normalkerzenstunden für 1 Mk.
			Konsum	Preis: pf.	Kalorieen	m^3 CO_2	
Stearinkerze	1	0,0092 kg	0,920 kg	130,00	8100	1,484	77
Wachskerze	1	0,0077 „	0,770 „	300,00	7890	1,751	33
Rüböllampe	4	0,0280 „	0,700 „	67,00	6160	?	150
Petroleum im 14linigen Kosmosbrenner	12	0,049 l	0,400 l	12,00	2960	0,806	833
„ im Prometheusbrenner mit Metallscheibe	29	0,105 „	0,361 „	10,83	2770	0,722	923
„ in der Millionlampe	80	0,120 „	0,150 „	4,50	1110	0,300	2222
„ in der Schülkeschen Petroleum-Gaslampe	140	0,207 „	0,148 „	4,44	1095	0,296	2250
„ in der Dürrschen Petrol.-Dampflampe	3500	3.500 „	0,100 „	3,00	739	0,200	3333
Leuchtgas im Schnittbrenner	16	160 „	1000 „	16,00	5400	0,654	625
„ im Argandbrenner	20	180 „	900 „	14,40	4860	0,588	695
„ im Auer-Lichtbrenner	57	112 „	192 „	4,34	1040	0,125	2300
„ im grossen Invertbrenner	222	732 „	330 „	5,33	1800	0,218	1890
Ölgas im Pintschschen Brenner	60	150 „	250 „	6,00	?	?	1660
Wassergas im Fahnehjelmbrenner	31	198 „	640 „	4,20	2167	0,360	2380
„ im Auer-Lichtbrenner	70	210 „	300 „	2,30	1015	0,169	4350
„ carburiert mit Benzol im Schnittbrenner	16,5	198 „	1200 „	6,00	16610	2,498	1666
Acetylen in der Reginalampe	30	21,42 „	71 „	10,33	985	0,150	970
„ + Leuchtgas im Schnittbr.	56	46+361	82+698	23,00	4900	0,616	435
„ + Luft im Schnittbrenner	46	42,5+47,4	96+103	13,96	1328	0,200	716
Elektrisches Glühlicht	16	48—56 Wattst.	300—350 Wattst.	21—24,5	?	—	440
Elektrisches Bogenlicht	1200	768 Wattst	64 Wattst.	4,48	?	—	2232

Für 1 Mk. liefern Normalkerzenstunden:

Wachs	33	Acetylen + Luft, Schnittbr.	716	Millionlampe	2222
Stearin	77	Kosmosbrenner	833	Bogenlicht	2232
Rüböl	150	Prometheusbrenner	923	Petr. Gaslampe v. Schülke	2250
Leuchtgas + Acetylen	435	Reginalampe	970	Auerlicht, Leuchtgas	2300
elektr. Glühlicht	440	Ölgas	1660	Fahnehjelmbrenner	2380
Leuchtgas im Schnittbr.	625	Wassergas + Benzol	1666	Dürr-Licht	3333
Leuchtgas im Argandbr.	695	Invertbrenner	1890	Auer-Licht, Wassergas	4350

DIE HARGREAVES-BIRD'SCHE ELEKTROLYTISCHE ZELLE.

Von *James Hargreaves*.

Über die Hargreaves-Bird'sche Zelle sind in dieser Zeitschrift schon einige Mitteilungen gebracht worden.[2]) Der hervorragendste Unterschied zwischen dieser Zelle und anderen besteht darin, dass die Kathode nicht in einer Flüssigkeit untertaucht, sondern dass sie in Kontakt mit einem Diaphragma gebracht ist, welches die Wand der Anodenabteilung bildet. Diese Anodenabteilung enthält die Salzlösung oder einen anderen Elektrolyten. Die einzige Flüssigkeit in Kontakt mit der Kathode ist diejenige, welche infolge von Kapillaranziehung haftet, so dass die Flüssig-

[1]) Die zu den Experimenten verwendeten Glasapparate sind von M. Stuhl Berlin, Philippstr. 22 angefertigt.

[2]) Siehe diese Zeitschrift. I. S. 71 und 132. II. S. 90 und 98.

keit eine gasförmige Grenzschicht auf einer ihrer Seiten hat, welche den Gebrauch von Luft oder anderen Gasen als Hülfsreagentien sehr erleichtert. Der von der Oberfläche der Kathode abgegebene Wasserstoff wird teilweise oxydiert, wenn Sauerstoff vorhanden ist und Karbonate bilden sich schnell bei Gegenwart von Kohlensäure. Aller Wasserstoff, welcher im Entstehungszustande der Oxydation entgeht, diffundiert rasch in das umgebende Gas, insofern als kein hydrostatischer Druck vorliegt, der durch den entweichenden Wasserstoff überwältigt werden muss.

In Jahrg. I, Seite 132 dieser Zeitschrift ist die horizontale Anordnung der Zelle, in Jahrg. II, Seite 90 die Thätigkeit der vertikalen Form beschrieben. Die elektrochemische Abgabe jeder Zelle beträgt 80 % und mehr bei einer Reinheit des Produktes von 97 %. Im Laboratorium hingegen, wo grössere Verbesserungen gebraucht werden können und mehr Sorgfalt aufgewendet werden kann, als dies von gewöhnlichen Arbeitern in einer Fabrik zu erwarten ist, wurde eine elektrochemische Wirksamkeit von 92 % bei einer Reinheit des Produktes bis 99,90 % erhalten.

Diese Ergebnisse, zusammen mit der Thatsache, dass bei der Darstellung von Karbonat keine Kohlensäure von der Kathodenabteilung in die Anodenabteilung dringt, scheinen zu zeigen, dass zum Mindesten einige Details von der angenommenen Hypothese der Jonenwanderung in erneute Erwägung zu ziehen sind. Das Gas von der Anodenabteilung enthält ungefähr 97,5 % Chlor; das verdünnende Gas besteht aus Wasserstoff, Sauerstoff und einer geringen Spur Kohlendioxyd; aber die Menge des Kohlendioxydes ist nicht grösser, als dass sie nicht der Abnützung der Kohlenanoden zugezählt werden könnte. In der That ist die im Chlor vorhandene Menge Kohlendioxydes geringer, wenn in der Kathodenabteilung Karbonat hergestellt, als wenn kaustische Soda fabriziert wird. Bei der Darstellung von Karbonaten werden die Anoden überhaupt kaum angegriffen; bei der Darstellung kaustischer Soda nützen sie sich rascher ab.

Die benötigte E. M. K. beträgt 3 bis 3,5 Volt und schwankt selbstverständlich mit der Textur der Diaphragmas und der Stärke des Stromes. Der Verlust an Salz in der Anodenabteilung wird ersetzt durch ständige Zirkulation der Lösung durch einen mit Salz gefüllten Sättigungskessel. Die Ansammlung von Chloraten oder Hypochloriten in der Anodenflüssigkeit ist sehr gering und beim gewöhnlichen Betrieb wird keine Notiz von denselben genommen. Dieselbe Flüssigkeit ist Monate lang in beständiger Zirkulation; von Zeit zu Zeit wird Wasser zugegeben, um den Verlust zu ersetzen. In der Sodalösung aus der Kathodenabteilung ist nicht eine Spur von Hypochloriten oder Chloraten zu finden.

THEORIE DES GALVANISCHEN ELEMENTES IN VERBINDUNG MIT DER THEORIE DER ELEKTRISCHEN WELLE.

Von *G. Schmitz-Dumont.*

Es soll imNachstehenden versucht werden, an der Hand neuerer elektrischer Schwingungstheorien ein anschauliches Bild der mechanischen Bewegungsvorgänge in einem galvanischen Elemente zu geben.

I.

Man scheint vielfach in der Neuzeit zu glauben, dass nur dem elektrischen Wechselstrom eine Wellenbewegung zukomme, da nur für diesen eine solche durch die bekannten Hertz'schen Experimente nachgewiesen ist. Wenn wir aber im Gleichstrom keine Wellenbewegung vor uns hätten, so könnte durch ein Wechseln desselben in seiner Richtung, also im Wechselstrom, auch nur stets eine Bewegung entstehen, welche sich recht wohl graphisch und rechnerisch als eine Wellenbewegung darstellen liesse — ähnlich wie dies etwa mit historischen Vorgängen in der Statistik geschieht — welche aber selbst ihrem Wesen nach durchaus keine punktweise fortschreitende Wellenbewegung wäre. Umgekehrt muss der Gleichstrom ebenfalls aus punktweise fortschreitenden Wellenbewegungen bestehen, wenn wir dies dem Wechselstrom zuerkennen, denn der letztere ist ja nur aus Gleichströmen zusammengesetzt. Die Gründe, weswegen bisher eine experimentelle Nachweisung der Gleichstromwelle, analog den sogenannten Hertz'schen Schwingungen, nicht möglich war, sind in Folgendem zu suchen:

1. Man kann keinen dauernden Gleichstrom von kurzer Wellenlänge und hoher Spannung erzeugen. Zur Erzeugung einfacher Gleichstromwellen ist man auf das galvanische Element angewiesen ([1]) und durch Kombi-

[1]) vergl. Abschnitt II—IV.

nation mehrerer derselben wird die Einfachheit der Welle wieder zerstört.

2. Der Gleichstrom gibt keine andauernde Induktionswirkung. Derselbe lässt sich daher nicht auf die einfache und exakte Art wie der Wechselstrom durch Funkenbildung etc. beobachten.

3. Die Induktionswirkung des Gleichstroms ist der Art, dass die Leiter in den Zustand von Nichtleitern übergeführt werden. Die Gleichstromwelle geht daher auch durch Leiter hindurch und kann deswegen nicht an diesen reflektiert werden, um so der Beobachtung zugänglich gemacht zu werden.

Aus diesen Gründen wird ein unmittelbarer Nachweis der Gleichstromwelle auf demselben Wege wie die erwähnten Experimente entweder unmöglich oder mit grossen Schwierigkeiten verbunden sein. Es gibt jedoch eine Anzahl anderer experimenteller Thatsachen, welche zu ihrer Erklärung eine spezifische Gleichstromwelle verlangen, wenn man einmal die punktweis fortschreitende Bewegung für eine Wechselstromwelle angenommen hat. Es sind dies vor allem zwei der bekanntesten Erscheinungen aus dem Gebiete der Elektrizität und zwar die Induktionswirkung eines Gleichstromkreises in Verbindung mit den magnetischen Wirkungen desselben.

Sei A (Fig. 1.) ein Gleichstrom, den wir uns immer als geschlossenen Stromkreis denken, und B, B_1 zwei sekundäre Leiter so

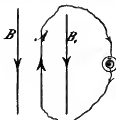


Fig. 1.

entstehen bekanntlich durch die Induktionswirkung des Stromes A in den letzteren zwei gleichgerichtete Ströme. In Bezug auf diese Induktion sind also die beiden Seiten des Stromes A, oder auch die innere und äussere Seite des Stromkreises A, von gleicher Wirkung.

Legen wir dagegen denselben Stromkreis einmal um einen Eisenkern, das anderemal in eine Eisenröhre (Fig. 2, 3.), so erhalten wir in Figur 2 einen Südpol und in Figur 3. einen Nordpol. Diese letzteren beiden Versuche zeigen daher eine entgegengesetzte Wirkung im Innern und ausserhalb des Stromkreises A. Dasselbe Verhalten kann man bei der bekannten Drehung der



Fig. 2.

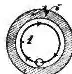


Fig. 3.

Polarisationsebene einer Substanz unter Einwirkung des elektrischen Stromes beobachten (Fig. 2a. 3a). Wir halten jetzt den Versuch 1. mit den Versuchen 2. und 3. zusammen: In beiden Fällen ist die erregende Ursache dieselbe, nämlich der elektrische

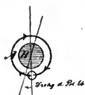


Fig. 2a.

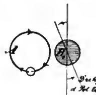


Fig. 3a.

Strom im Leiter A. Wenn aber eine Ursache das einemal nach zwei Richtungen (Seiten) hin zwei entgegengesetzte Wirkungen ausüben soll (Fig. 2. 3.), das anderemal nach denselben Richtungen die gleiche Wirkung ausübt (Fig. 1.), so werden wir naturgemäss darauf geführt, diese Ursache in einer Rotation zu suchen, wenn man überhaupt nicht rätselhafte Kräfte voraussetzen will, sondern die Fortpflanzung der Energie des Stromes im Leiter A nach den anderen Körpern hin auf die Bewegungen und Spannungen des zwischenliegenden Aethers zurückzuführen sucht. Die Rotation ist die einzige Bewegung, welche dergleichen zweiseitige Wirkungen in zwei entgegengesetzten Richtungen ausüben kann. Im Vergleich denken wir uns ein Zahnrad und eine Zahnstange: Bei gleichem Drehungssinne bewegt ersteres, je nachdem dasselbe auf verschiedenen Seiten der Zahnstange liegt, die letztere nach entgegengesetzten Richtungen.

Von diesen Annahmen ausgehend schliessen wir uns hier der Darstellung der elektrischen Welle an, wie dieselbe von Schmitz-Dumont in „Lichtäther und elektrische Welle", Dresden 1890, gegeben ist. Wenn durch einen Leiter A (Fig. 4) ein elektrischer Strom fliesst, so „schwingen die Punkte des Aussenäthers in geschlossenen Kurven in Ebenen, welche den

Leiter als gemeinsame Drehungsaxe enthalten, in entgegengesetztem Sinne auf den beiden Seiten einer solchen Ebene von jener Axe aus gesehen." Der Vorgang in Fig. 1 erklärt sich demnach daraus, dass die verschiebende Wirkung der Rotationen (analog dem Beispiel des Zahnrades und der Zahnstange) auf den Innenäther der Leiter B, B_1,

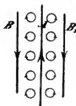


Fig. 4.

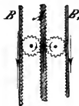


Fig. 5.

von derselben Richtung ist (Fig. 4.) dass aber die drehende Wirkung, der Drehungssinn, für die Erscheinungen der Fig. 2 und 3. auf beiden Seiten des Stromes A entgegengesetzt ist. Zu veranschaulichen wäre dieser Vorgang durch 3 Zahnstangen und 2 Zahnräder in Figur 5. Wird die Zahnstange A in der einen Richtung bewegt, so verschieben sich beide Zahnstangen B, B_1 nach der entgegengesetzten Richtung, während die beiden Zahnräder eine einander entgegengesetzte Drehung ausführen.

Wir kommen jetzt zu der weiteren Frage: Wie muss die bewegende Ursache gestaltet sein, dass eine solche Schwingung des Aussenäthers wie in Figur 4 hervorgebracht wird.

Diese Ursache ist zunächst in einer Bewegung zu suchen, welche in dem Leiter A vor sich geht und es ist nur naturgemäss, wenn man eine ähnliche Rotation, wie dieselbe für die Punkte des Aussenäthers nachgewiesen, auch für die Punkte innerhalb des Leiters annimmt. Auf diese Art würde sich die beschriebene Schwingungsbewegung ohne Weiteres ans dem Innern des Leiters in den umgebenden Raum verbreiten können.

Es kommt hierzu aber noch ein anderer Umstand, welcher auf dem Wesen der positiven und negativen elektrischen Spannung beruht. Wie in der erwähnten Schrift von Schmitz-Dumont näher ausgeführt ist, besteht die positive elektrische Spannung in einer radikalen Verdichtung des Äthers an der Oberfläche des betreffenden Körpers, bei konzentrischer Ausdehnung desselben; die negative Spannung besteht in einer radialen Verdünnung des Aussenäthers bei konzentrischer Verdichtung desselben, während für beide Falle die Volumendichte des Äthers konstant bleibt. Der ersteren Spannung entspricht ein Mehrdruck, der letzteren ein Minderdruck des Aussenäthers auf die Flächeneinheit des Körpers. Sei nun A, Fig. 6, eine positiv, B eine negativ geladene Messingkugel, verbinden wir beide durch einen Leiter



Fig. 6.

G, so wird infolge des Mehrdruckes des Äthers auf die Kugel A und infolge der Verschiebbarkeit des Innenäthers im Leiter G[1]) ein gewisses Quantum Äther von A nach B gepresst, bis das Gleichgewicht der Ätherdrucke eingetreten ist.

Halten wir diese, hier nur hypotetisch angenommene Verschiebung des Äthers im Leiter mit der durch die Experimente, Fig. 1, 2, 3, geforderten Rotationsbewegung im Innern des Leiters zusammen, so kommen wir zu dem Gesamtbild der elektrischen Welle:

Eine Längswelle, ähnlich der des Wassers in einem Gummischlauch, durchläuft den Leiter und verschiebt ein kleines Volum Äther in Richtung vom positiven zum negativen Pol. Im Aussenäther erfolgt gleichzeitig als Resultierende der Schwingungen zur Ausgleichung der Potentialunterschiede und der Längswelle im Leiter eine kreisförmige Schwingung der Ätherpunkte in der oben beschriebenen Art. Der Wellenberg kann auch aufgefasst werden als entstanden durch den Überdruck des positiven Poles, während das Wellenthal durch die Rückwirkung, d. i. Zurückschwingen, des im Wellenberg übermässig gespannten Äthers hervorgebracht wird. Während die Punkte des Aussenäthers in geschlossenen Kurven schwingen, ist die Bewegung der Ätherpunkte im Innern des Leiters unter Einwirkung des von den Polen ausgehenden verschiebenden Druckes eine schleifenförmige, wie dies Figur 7 veranschaulicht. Ein näheres Eingehen auf diese Bewegungsvorgänge, besonders in ihren Folgerungen für die Induktionswirkungen, würde hier zu weit führen. Indem neben jener schon früher erwähnten Schrift namentlich auf die Gegenüberstellung der elektrischen Welle und der Lichtwelle in den Artikeln der elektrotechnischen Zeitschrift 1891 Heft 30, 1892 Heft 19, 20, verwiesen werde, mögen hier nur zum allgemeinen Verständnis folgende Sätze kurz angeführt werden:

1) Vergl. die Natur der Leiter und Nichtleiter in Folgendem.

1.) Der Äther erfüllt den ganzen Raum, wie auch die Zwischenräume zwischen den Körpermolekeln.

und zwar, infolge der lebendigen Kraft der schwingenden Ätherpunkte an den Oberflächen der beiden Kugeln, soweit, bis B mit

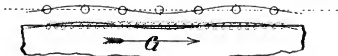


Fig. 7.

2.) Der Äther des freien Raumes ist spannungs- und schwingungsfähig. Der Äther zwischen den Körpermolekeln ist je nach der Natur des Körpers und je nach der Art der Schwingung spannungs- = schwingungsfähig oder nicht. Den Molekeln im Körper müssen wir bekanntlich eine ganz bedeutende Bewegungsenergie zuschreiben. So enthält ein Kilogramm Steinkohle ca. 9000 cal. latender Wärme; wobei unter latenter Wärme solche Bewegungen der Molekel zu verstehen sind, welche keine fortschreitenden Wellen des Aussenäthers erzeugen. Dass durch dieselben der Zwischenäther beeinflusst wird, ist nur natürlich. In den Leitern denken wir uns die Ätherpunkte infolge jener molekularen Bewegungen fortwährend in labilen Lagen, etwa wie die Teilchen einer Flüssigkeit, sodass dieselben durch einen seitlichen Druck innerhalb des Leiters keine Spannung, sondern eine Verschiebung erfahren. In den Nichtleitern setzen wir dagegen nur solche Bewegungen der Molekel voraus (z. B. Rotationen um ihre eigene Axen), dass der Innenäther seine Spannungsfähigkeit beibehält und mit den Körpermolekeln ein stabiles, schwingungsfähiges System innerhalb des Aussenäthers bildet. (Als Vergleich diene das elastische Eis gegenüber dem flüssigen Wasser.)

3.) Unter elektrischer Spannung ist der Überdruck des Aussenäthers auf die Flächeneinheit eines Körpers zu verstehen, und werde dieselbe in gebräuchlicher Weise nach Volt gemessen.

II.

Wir versuchen nach den vorstehenden Angaben die mechanischen Bewegungsvorgänge zu veranschaulichen, welche in einem galvanischen Element bei der Entstehung eines elektrischen Stromes anzunehmen sind:

Seien A und B zwei Messingkugeln, A mit + 1 V, B mit — 1 V geladen. Beide Kugeln werden durch einen Leiter G verbunden. Infolge des Überdruckes des Äthers auf die Kugel A wird alsdann ein gewisses Quantum Äther von A nach B durch den Leiter in Gestalt einer Kugelwelle verschoben, + 1 V und A mit — 1 V geladen ist. Darauf wiederholt sich dasselbe Spiel rückwärts in einer Welle von B nach A und so weiter, bis dass die lebendige Kraft des schwingenden Äthers durch die innern Widerstände des Leiters aufgezehrt ist und die Spannung im Leiter AGB überall dieselbe ist. Es ist dies die Erscheinung, welche als oscillatorische Entladung bezeichnet wird.

Wir verbinden jetzt die Kugeln A und B durch zwei Leiter G und F (Fig. 8.) Der Leiter G entspricht hier dem verbindenden Kupferdraht, der Leiter F der elektrolytischen Flüssigkeit eines galvanischen Elementes.

Welcher Art die Bewegungsvorgänge des elektrischen Stromes im Leiter G sind, haben wir in Figur 7 gesehen. Die Ursache der Entstehung derselben haben wir in dem Element zu suchen, also in dem Leiter F der Figur 8. Dieselbe muss einesteils eine ver-



Fig. 8.

schiebende Kraft sein, um die Ätherverschiebung im Leiter G hervorzubringen, andernteils eine oscillatorische Bewegung, damit im Leiter G die Welle und damit die Rotation der Ätherpunkte um denselben entsteht, wie eine solche durch die in Figur 1 bis 3 dargestellten Experimente gefordert wird.

Während in der vorbeschriebenen Erscheinung der oscillatorischen Entladung die beiden Pole A und B abwechselnd entgegengesetzte Ladung annehmen, haben wir in Figur 8, welche ein galvanisches Element verbildlicht, eine konstante Ladung und Spannung der beiden Pole A und B. Es findet daher fortdauernd eine Ätherverschiebung von A nach B statt, und es ist dies nur dadurch möglich, ohne dass B positiv geladen wird, wenn gleichzeitig eine Rückverschiebung des Äthers von B nach A

durch den Leiter F stattfindet, oder vielmehr, wie aus dem Nachstehenden sich ergiebt, wenn letzteres die bewegende Ursache von ersterem ist. Derjenige Vorgang also, welchen wir als galvanischen Kreisstrom bezeichnen, besteht in einer Ätherverschiebung im Elektrolyten F vom negativen Pol B zum positiven Pol A und von letzterem durch den Leiter G wieder zurück zum Pole B. Wie eine solche Verschiebung mittelst einer oscillatorischen Bewegung geschehen kann, möge der Anschaulichkeit halber an einer mechanischen Konstruction vorgeführt werden: Wir denken uns zwei Hohlkugeln, (Fig. 9), der Schwingungen der Hülle A auch Schläge auf den Stempel S geführt, sodass die Punkte der Hülle nie in ihre ursprüngliche Lage zurückschwingen können. Alsdann erhalten wir die Kugel A dauernd positiv, die Kugel B dauernd negativ geladen. Wie man sieht, schwingen die Punkte A jetzt um mittlere Lagen, welche oberhalb, und die Punkte B um solche, welche unterhalb der ursprünglichen Gleichgewichtslage liegen. Diese mittleren Lagen entsprechen der positiven und negativen elektrischen Ladung und sind in Figur 9 mit den punktierten Kreisen angedeutet. Die Punkte der elasti-

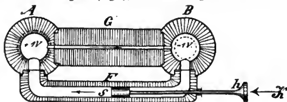


Fig. 9.

aus einem dicken elastischen Stoff z. B. aus Kautschuck, verbunden durch zwei Röhren aus demselben Material, das Ganze mit Wasser gefüllt und in einem Gefässe mit hohem Atmosphärendruck.[1]

In der Röhre F befindet sich ein Stempel S, welcher durch Hammerschläge bei h vorangetrieben werden kann und die elektromotorische Kraft des galvanischen Elementes vertritt, (d. i. eine Schwingungsbewegung.) Wir führen zunächst einen Hammerschlag auf den Stempel S in Richtung BA. Es wird dadurch ein gewisses Quantum Wasser mit lebendiger Kraft in die Hohlkugel A getrieben, dieselbe dehnt sich aus und ist positiv geladen. Indem darauf die elastische Hülle mit einer gewissen Kraft zurückschwingt, wird das Wasser durch die Röhre G in die Hohlkugel B getrieben. Die Punkte der elastischen Hülle in A schwingen aber in Folge ihrer lebendigen Kraft über ihre Gleichgewichtslage zurück und so würde A negativ und B positiv geladen. Jetzt denken wir uns aber, bevor die Punkte der Hülle A über ihre ursprüngliche Gleichgewichtslage zurückschwingen, einen zweiten Schlag auf den Stempel S in Richtung BA geführt, sodass die Kugel A wieder positiv geladen wird, und so weiter im Takte schen Röhre G passen sich natürlich den Schwingungen der Kugeln A und B an und schwingen zwischen A und B zur Hälfte positiv, zur andern Hälfte negativ.

Es möge hier sogleich der Unterschied hervorgehoben werden zwischen der Schwingung dieser elektrischen Hüllen und des Äthers.

Wenn man die elastischen Hüllen einer der Oberfläche der Leiter in Figur 8 naheliegenden Schicht des äusseren Äthers vergleicht, so hat man eine gute Übereinstimmuug. Dagegen nicht für die Annahme, dass die Hohlräume in Figur 9 vollständig den Leitern in Figur 8 entsprechen sollen, denn die Hohlräume in Figur 9 ändern ihre Gestalt unter dem Einfluss der Schwingung, dagegen behalten die Leiter ihre Gestalt bei jeder elektrischen Ladung und Schwingung, nur die Punkte des Aussenäthers erfahren dabei Verschiebungen und Spannungen, welche denen in Figur 9 vergleichbar sind. Auch ist zu bedenken, dass das verschobene Medium in Figur 9 Wasser und das spannungsfähiger Kautschuck ist. Dagegen sind in Figur 8 für die elektrische Welle beide Mittel derselbe Äther, nur ist der Äther im Leiter verschiebbar, aber sobald er ausserhalb des Leiters verschoben wird, ist derselbe spannungsfähig. Auf letzterem Grunde beruht der Umstand, dass man in der Wand der Röhre G nur oscillierende, nicht — wie für den Äther gefordert — rotatorische Bewegungen der Punkte infolge der Wasserwelle nachweisen kann.

[1] Die Wände der Kugeln A und B sowie der Röhre G müssen möglichst dick sein, um mit dem nötigen Massenmoment, — entsprechend der unendlich dicken Schale des äusseren Athers um eine leitende Kugel — schwingen zu können.

III.

Bevor wir betrachten können, in welcher Weise die elektromotorische Kraft eines galvanischen Elementes wirkt, welche durch die in demselben stattfindenden chemischen Prozesse hervorgebracht wird und der in Figur 9 beschriebenen oscillatorischen und verschiebenden Kraftwirkung K entspricht, muss vorher eine kurze Atomtheorie gegeben werden:

Im Anschluss an die Äthertheorie von Schmitz-Dumont (vergl. L. und El. W. v. S. D., Dresden 1890) kennen wir nur einen Stoff und nur eine Kraft und zwar den Äther. Derselbe besteht aus einem System von Massenpunkten gleicher Intensität, welche einander abstossen, abnehmend im Quadrat der Entfernung. Dieses System wird symbolisch mit $\sum - \frac{1}{r^2}$ bezeichnet. Das Atom denken wir uns von Kugelgestalt und bestehend aus rotierenden Komplexen von Ätherpunkten; etwa in Art einer Seifenblase, in deren Flüssigkeitshaut unzählige Wassermolekel rotieren. Aus Atomen und Ätherpunkten wird das Molekel gebildet, aus Molekeln und intramolekularem Äther bestehen die wägbaren Körper. Auf Verschiebungen des intramolekularen Äthers innerhalb der Körper beruhen die Erscheinungen, welche wir als positive und negative elektrische Ladung eines Körpers bezeichnen. In ähnlicher Weise kann auch der Äther zwischen den Atomen eines Molekel, d. i. der sogenannte interatomistische Äther, verschoben werden und damit eine positiv, resp. negativ elektrische Ladung des Molekels eintreten.

In der Verfolgung der beiden letzteren Vorgänge ist die Erklärung der Erscheinungen eines galvanischen Elementes zu finden. Taucht man ein Stück Zink in verdünnte Schwefelsäure, so wird bekanntlich das erstere negativ, die letztere positiv elektrisch. Nach unserer Theorie besteht diese Ladung darin, dass bei der Bildung von $ZnSO^4$ dem Zink intramolekularer Äther entzogen wird und in die Flüssigkeit gepresst wird, sodass um ersteres eine negativ, um letzteres eine positiv elektrische Ätherspannung entsteht. Im Speziellen ist dieser Vorgang etwa folgendermassen zu denken:

Bei der Vereinigung der Zn und SO^4 Molekel wird zunächst ein gewisser Teil der potentiellen Energie derselben in dynamische Energie umgesetzt, d. h. die Einzelmolekel Zn, welche sich in einem gewissen Spannungszustand gegeneinander und gegen den umschliessenden Äther befanden, werden in diesem Gleichgewicht durch die SO^4 Molekel gestört und neue Komplexe $Zn + SO^4$ werden gebildet, in welchen die Einzeatome sich zunächst in lebhafter Bewegung befinden. Diese neuen Komplexe nehmen infolge ihrer verstärkten Einzelbewegungen ein grösseres Volumen ein, als die früheren Einzelmolekel Zn und SO^4 zusammengenommen — man denke hier an die Ausdehnung der Rotationskörper bei vermehrter Rotationsgeschwindigkeit — und beanspruchen daher auch ein grösseres Quantum von interatomistischen Äther zu ihrer Bildung. Es wird daher der Umgebung Äther entzogen, oder vielmehr dringt in Folge des kleineren Ätherdruckes im Innern der Molekelkomplexe von aussen — unter Wirkung des normalen Ätherdruckes des Raumes — Äther in dieselben ein. Dieser Vorgang ist etwa einer Saugwirkung zu vergleichen. In Folge der Verschiebbarkeit des intramolekularen Äthers in den beiden Leitern, d. i. in der Zinkplatte und in der umgebenden Flüssigkeit, wird ein Quantum desselben diesen beiden entzogen und so eine negativ elektrische Ladung derselben erzeugt. Die Molekelkomplexe $Zn + SO^4$ lösen sich nun in der Flüssigkeit und heben deren negative Ladung auf, indem dadurch wieder Äther zugeführt wird, während die negative Ladung der Zinkplatte bestehen bleibt. Dies ist das erste Stadium des Prozesses und besteht kurz gesagt darin, dass ein gewisses Quantum des intramolekularen Äthers in interatomistischen Äther übergeführt ist, während einerseits eine negative Ladung der Leiter entsteht und andererseits neue Molekelkomplexe gebildet sind.

Ein weiterer Fortgang desselben tritt jetzt dadurch ein, dass die erwähnten Einzelbewegungen der Atome innerhalb jener Molekelkomplexe sich auf den Äther übertragen, und zwar übertragen sich dieselben einesteils auf den umgebenden Äther, indem fortschreitende Schwingungen in demselben erzeugt werden, andernteils auf den Äther im Innern, indem derselbe wieder herausgepresst wird und mit abnehmenden Atombewegungen eine Zusammenziehung der Molekelkomplexe eintritt. Die Energie der Atombewegungen, d. h. die bei dem chemischen Prozesse der Verbindung von Zn mit SO^4 freiwerdende Energie, wird auf erstere Art als Wärmewellen in den Raum verstreut, auf letztere Art zur Erzeugung einer positiv elektrischen Ladung der Molekel Zn SO^4 verwandt, in dem der herausgepresste Äther eine Verdichtung des umgebenden, spannungsfähigen Äthers in radialer Richtung, d. i. eine positiv elektrische Ladung bewirkt. Befinden sich die Molekel, wie in vorliegendem Falle, in einem Leiter, also in verschiebbarem, intra-

molekularem Äther, so wirkt der aus dem Innern der Molekel herausgepresste Äther wie ein hydraulischer Druck auf den ganzen Äther im Innern des Leiters, und der letztere erhält eine positiv elektrische Ladung. Zum Vergleich kann man hier an das Beispiel denken, mit welchem das bekannte Prinzip der Kugelwelle illustrirt wird. Eine elastische Kugel im Äther dehnt sich aus und zieht sich zusammen oscillirend. Es entstehen dadurch einerseits fortschreitende Kugelwellen des Aussenäthers (Licht- und Wärmewellen), anderseits durch das Herauspressen resp. Einstömen des Innenäthers der Kugel eine entsprechende positiv oder negativ elektrische Ladung derselben.

Es möge hier schon erwähnt werden, dass beide Wirkungen der beschriebenen Atombewegungen zwar im allgemeinen zusammen auftreten werden, dass also bei dergleichen chemischen Prozessen gleichzeitig Wärme und Elektrizität in der Regel zusammen auftreten, dass dieselben aber sonst unabhängig von einander sind. Denn es sind ebensowohl solche Atombewegungen denkbar, welche nur auf den Äther im Innern der Molekel wirken, also nur eine elektrische Ladung erzeugen und keine fortschreitenden Transversalwellen des Aussenäthers, als auch andere Atombewegungen, welche nur die letzteren hervorbringen, ohne dass Elektrizität dabei auftritt. Im allgemeinen werden jene beiden Schwingungen durch ganz verschiedene Atombewegungen hervorgebracht, die Wärmewellen durch Vibrationen von sehr kurzer, die elektrischen Wellen durch solche von weit längerer Schwingungsdauer.

Ist die überschüssige Energie der Molekel verausgabt, so tritt ein Gleichgewichtszustand der Bestandteile desselben ein, welcher in chemischer Beziehung als die Verbindung $Zn\,SO^4$ bezeichnet wird.

Im Vorstehenden haben wir gesehen, wie durch einen chemischen Prozess eine elektrische Ladung zweier Leiter entsteht. Verbinden wir jetzt die beiden Pole, den negativen Zinkpol und den positiven Flüssigkeitspol durch einen dritten Leiter G, so strömt, wie im Abschnitt I beschrieben, unter dem Überdruck der positiven Spannung ein gewisses Ätherquantum durch diesen dritten Leiter G zum negativen Pole, bis die Unterschiede der Ätherdrucke, der Spannungen, an beiden Polen ausgeglichen sind. Da durch den chemischen Prozess fortdauernd Äther aus dem Zink in die Flüssigkeit verschoben wird und damit die Spannung an den Polen erhalten bleibt, so entspricht dieser Verschiebung auch eine konstante Rückströmung des Äthers im Leiter G.

Die Entstehung jener primären Ätherverschiebung ist auf die Wirkung der Atombewegungen bei der Bildung der Molekel $Zn\,SO^4$ zurückgeführt worden, es ist jetzt aber noch näher zu untersuchen, wie durch jene Atombewegungen nicht nur eine Verschiebung des Äthers, sondern jene regelmässige und eigenartige Welle in und um den Leiter G hervorgebracht werden kann, wie dieselbe im Abschnitt I beschrieben ist. Damit eine solche Welle entsteht, müssten jene Atombewegungen eine Wirkung ausüben ähnlich jener der Hammerschläge auf den Stempel in dem Beispiel der Figur 9, es müsste also durch jene Bewegungen der Äther stossweise, aber in einem gewissen Takt von allen Molekeln gemeinsam aus dem Zink in die Flüssigkeit getrieben werden. Wenn wir uns nun einen solchen Vorgang auch leicht für ein einzelnes Molekel konstruiren können, so ist es doch weit schwieriger sich vorzustellen, wie die unzähligen Molekel der erwähnten Zinkplatte in den Momenten der Umbildung zu $Zn\,SO^4$ gemeinsam in einem gewissen Takte schwingen sollen.

Zunächst können wir hier sagen, dass in einem so vollkommen elastischen Medium, wie dem Äther, die Schwingungen der Molekel sich gegenseitig beeinflussen, daher sowohl sie je nach ihrem Phasenunterschied verschwächen oder verstärken. Dem allgemeinen Prinzip, dass in einem System frei beweglicher Körper stets die Bewegung in der Richtung vor sich geht, in welcher die potentielle Energie ein Minimum und die dynamische Energie ein Maximum wird, ist nun für den vorliegenden Fall am besten genügt, wenn die Molekel bei jener Energieabgabe durch die chemische Zersetzung gleichzeitig und in gemeinsamen Takte schwingen und damit die von ihnen ausgehenden Ätherwellen sich gegenseitig verstärken, also sich zu einer gemeinsamen Ätherwelle zusammensetzen. Ferner ziehen wir die Vorstellungen heran, welche über die Lichtwellen allgemein angenommen sind, obgleich dieselben im Grunde genommen die gleichen Schwierigkeiten, wie die im vorliegenden Falle, in sich schliessen. Von der Lichtwelle haben wir zunächst die einfache Vorstellung der Schwingung eines Punktes, welche sich in transversaler Richtung in einer Punktreihe fortpflanzt. Erzeugt denken wir dieselbe durch ein schwingendes Molekel, welches den Äther in dieser Weise erregt. Um aber für die Praxis irgendwie brauchbare Resultate zu erhalten, müssen wir das Prinzip der Kugelwelle in einem System von Punkten hinzunehmen. Dasselbe sagt bekanntlich, dass von einem Lichtpunkte aus das Licht sich

in Kugelwellen in den Raum verbreitet der Art, dass die in gleichen radialen Entfernungen von dem erregenden Zentrum sich befindenden Punkte in gleichen Phasen schwingen. So wichtig und erfolgreich auch dieses Prinzip für die Undulationstheorie des Lichtes ist, so ist doch die Verbindung desselben mit jener ersten Grundvorstellung der Entstehung einer transversalen Welle in einer Punktreihe schwierig. Zur Veranschaulichung einer solchen Kugelwelle wird in der Regel das schon früher erwähnte Bild einer Kugel in einem elastischen Mittel gebraucht, welche sich oscillirend ausdehnt und zusammenzieht Auf diese Art würde zwar eine Kugelwelle mit longitudinaler Schwingung der Atherpunkte entstehen, wie aber kann hierbei eine transversale Schwingung derselben entstehen, und wie kann dieselbe durch transversale Schwingungen von einzelnen Punkten, d. h. von Molekeln, zusammengesezt werden? Die Entstehung einer solchen Kugelwelle mit transversalen Schwingungen in den radialen Punktreihen kann nur dadurch erklärt werden, dass eine grosse Anzahl von Molekeln erstere in allen Richtungen von einem bestimmten Centrum aus schwingen und zweitens, wenn dieselben je nach der Entfernung von diesem Centrum gleichzeitig in denselben Phaser schwingen.

Wir machen demnach auch hier für die Undulationstheorie des Lichtes eine Annahme, welche in ähnlicher Weise für die Entstehung der elektrischen Welle gefordert wird, d. h. dass die Molekel sich in ihren Schwingungen derart beeinflussen, dass eine gemeinsame regelmässige Schwingung des umgebenden Athers entsteht. Da nun die Richtigkeit jenes Prinzips und damit auch die Wahrscheinlichkeit jener Annahme für die Licht-Wärmewellen in sehr vielen Fällen erwiesen ist, so können wir dieselbe auch auf den vorliegenden Fall anwenden und folgendermassen schliessen:

Die bei der chemischen Zersetzung und Bildung der Molekel Zn SO^4 auftretenden Atombewegungen geschehen in Folge der Rückwirkung des elastischen Äthers nicht regellos, sondern in bestimmter Weise und in einem bestimmten Takte. Durch dieselben entstehen einesteils Transversalwellen des Aussenäthers, welche nach dem erwähnten Prinzip auf Kugelflächen fortschreiten, andernteils entstehen Verschiebungswellen des Äthers, welche ein gewisses Ätherquantum von dem Zink in die Flüssigkeit und durch einen verbindenden Leiter G hindurch wieder in das Zink zurück verschieben. Für beide Wellen kann die Berührungsfläche des Zinkes mit der Flüssigkeit als erregende Zentralfläche angesehen werden.

Es möge hier betont werden, dass diese beiden Wellen sich nicht etwa nur in Bezug auf die Schwingungsdauer unterscheiden, wie man in der Neuzeit vielfach annimmt, sondern, dass dieselben in ihrem Charakter total von einander verschieden sind. Die Schwingung der Einzelpunkte kann allerdings in manchen Fällen eine ähnliche sein, aber dieselben setzen sich für die Licht-Wärme-Erscheinungen und für die elektrischen Erscheinungen zu ganz andren Wellengestalten zusammen. Schon die einfache Überlegung, dass die Wärmewellen Energie in den Raum zerstreuen, während die Energie elektrischer Wellen im Leiter zusammengehalten wird (wenn andere Leiter nicht in der Nähe sind), hätte davon abhalten sollen, die beiden Wellen als gleichartige zu erklären.[1])

IV.

Es erübrigt zum Schlusse noch einiges über die Schwingungsdauer der elektrischen Welle zu sagen: In einem Zink-Kohlenelement erhalten wir die bei der Bildung von Zn SO^4 frei werdende Energie fast vollständig als elektrische Energie wieder, nur ein geringer Teil derselben wird hierbei in Wärme umgesetzt. Auf andere Art und Weise, z. B. durch Verbrennen des Zinks in einem Sauerstoffstrom wird jene Energie ausschliesslich in Wärme verwandelt. Dieses Verhalten zeigt von welchem Einfluss die umgebenden Medien auf die Art der bei der Bildung von Zn SO^4, resp. Zn O, auftretenden Atombewegungen sind und stimmt auch mit der schon vorher benutzten Annahme überein, dass die Rückwirkung des umgebenden elastischen Mediums auf die Molekel eine derartige ist, dass jene Atombewegungen gleichartig und in einem gewissen Takte vor sich gehen und sich so zu einer gemeinsamen Schwingung vereinigen. Für die Schwingungsdauer der elektrischen Welle ist es nun nach der Beschreibung derselben, wie dieselbe im Abschnitt I gegeben ist (die Längswelle im Leiter wurde daselbst mit einer fortschreitenden Wasserwelle in einem Gummischlauch verglichen), theoretisch sehr wahrscheinlich, dass dieselbe unmittelbar abhängig von der Länge der Leiter ist. Eine nähere Ableitung dieser Annahme auf Grund der Schwingungsgesetze des Äthers würde jedoch hier zu weit führen, es können nur einige Erfahrungsthatsachen als für die Richtigkeit derselben sprechend angeführt werden. Für die be-

[1]) Vergl. E. T. Z. 1891. Heft 30. Schmitz-Dumont. E. T. Z. 1892. S. 245. 259. G. Schmitz.

kannten Hertz'schen Schwingungen ist gefunden worden, dass die Haupt-Wellenlänge derselben etwa der doppelten Leiterlänge entspricht, aber diese Erscheinungen sind überhaupt nicht geeignet, ein Bild von der einfachen elektrischen Welle, wie diese hier behandelt, zu geben. Eine bessere Bestätigung dieser Annahme ist für die Welle eines galvanischen Elementes in der eigentümlichen Form des Ohm'schen Gesetzes zu finden.[1]) Das Ohm'sche Gesetz lautet:

$$i = \frac{e}{w}$$

oder wenn die Leiterlänge l eingeführt wird

$$i = \frac{e}{l} \cdot \frac{d^2}{e}$$

Die Stromstärke ist demnach umgekehrt proportional der Länge der Leiter. Unter Stromstärke verstehen wir hier das Quantum Äther, welches in der Zeiteinheit den Leiterquerschnitt durchströmt und dieses ist nach unserer Ableitung direkt proportional der Schwingungsdauer der vorher beschriebenen verschiebenden Schwingungen der Atome an der Berührungsfläche des Zinks und der Schwefelsäure. Je rascher unter sonst gleichen Bedingungen (Konstante Spannung = Konstante Amplitude) diese Schwingungen vor sich gehen, ein desto grösseres Ätherquantum wird durch die Leiter getrieben. Man denke hier an das schon öfters gebrauchte Beispiel der elastischen Kugel, welche sich ausdehnt und zusammenzieht und dadurch eine Kugelwelle im umgebenden Medium erzeugt. Das Ohm'sche Gesetz in seiner Form

$$i = \frac{e}{l} \cdot \frac{d^2}{e}$$

entspricht demnach jener theoretischen Annahme, dass die Schwingungsdauer der elektrischen Welle eines galvanischen Elementes umgekehrt proportional der Leiterlänge ist. Umgekehrt erhält das Ohm'sche Gesetz — welches den Widerstand w in einer mit sonstigen Gesetzen nicht vereinbaren Form enthält — auf diese Art eine recht annehmbare theoretische Begründung.

[1]) cf. E. T. Z. 1892. S. 60.

REFERATE.

Darstellung und Eigenschaften des geschmolzenen reinen Molybdäns. H. Moissan. (Berg- und Hüttenm. Ztschr. 1895. 34. 301. n. Compt. rend. 120.)

Debray erhielt durch Reduktion des Dioxydes im Wasserstoff Molybdän in Form kleiner Kügelchen mit 4—5 Proz. Gehalt an Kohlenstoff.

Verf. stellte das Metall aus reinem gepulverten Ammonium-Molybdat dar, durch Erhitzen in einem Tiegel aus feuerfesten Material im Perrot-Ofen 1½ Stunden lang. Es entsteht so aus 1 kg Molybdat 760—770 gr. Oxyd (MoO_2), welches im Verhältnis 300 g Oxyd und 30 g Kohle mit Zuckerkohle gemischt in einem Kohlentiegel dem elektrischen Lichtbogen ausgesetzt wird, bei einem Strome von 800 Ampère und 60 Volt. Es entsteht so ein vollkommen kohlenstofffreies Metall. Setzt man die Behandlung im Lichtbogen zu lange fort (über 6 Minuten), so karburiert sich das Metall unter Zerstörung des Tiegels und es entsteht hartes und sprödes Gussmetall von grauer Farbe.

Das Rohmolybdän hat ein spezifisches Gewicht von 8,6 bis 8,9; mit 2,5 Proz. Kohle wird es weiss. Es zeigt alle Charaktere des von Debray untersuchten Molybdäns; es löst Kohlenstoff, der sich daraus beim Erkalten als Graphit abscheidet. Es bildet auch ein Carbid.

Dieses Molybdäncarbid entsteht durch Glühen des Dioxydes mit überschüssiger Kohle im elektrischen Ofen. (250 g Dioxyd mit 50 g Kohle 8—10 Minuten bei einem Strome von 800 Ampère und 60 Volt.) Das Carbid entspricht der Formel Mo_2C und hat ein spezifisches Gewicht von 8,9.

B.

Versuche zur Herstellung von reinem Zink. F. Mylius und O. Fromm. (Ber. d. d. chem. Ges. 1895. 12. 1563.)

Die Reinigung von Zink auf nassem Wege (der trockene Weg, den die Verf. einschlugen, führte zu keinen günstigen Resultaten) ist nur durchführbar unter Mitwirkung der Elektrolyse. Dieselbe erlaubt die Gewinnung von gereinigtem Zink in zweifacher Weise:

1. Durch Abscheidung des Metalles aus gereinigten Lösungen mit unlöslichen Anoden.

2. Durch elektrolytische Raffination unter Anwendung von löslichen Anoden aus Zink.

Zu allen Versuchen wurde eine Lösung von reinem Zinksulfat verwendet, die nach verschiedenen Methoden, besonders durch Behandeln von möglichst reinem porösen Zink mit zur Lösung unzureichenden Mengen verdünnter Schwefelsäure hergestellt wurde.

Die Versuche führten zu folgenden Resultaten:

1. Das im Handel als „rein" bezeichnete Zink enthält in jedem Falle leicht bestimmbare Mengen von Cadmium, Blei und Eisen.

2. Zinksulfatlösung kann auf elektrolytischem Wege so wirksam gereinigt werden, dass die chemische Analyse darin keine fremden Schwermetalle auffinden kann. Zinkoxyd ist leicht auf chemischem Wege in entsprechender Reinheit zu gewinnen.

3. Das aus Zinksulfat oder aus dem Oxyd gewonnene elektrolytische Zink enthält nachweisbare Mengen Platin, welches aus der Anode stammt.

4. Das reinste Zink erhält man durch wiederholte elektrolytische Reduktion des Metalles in (basischen) Zinksulfatlösungen. Das Produkt ist

schwammig und bedarf noch des Umschmelzens und der Sublimation im Vakuum.

5. Das so gewonnene Metall ist zwar in absolutem Sinne nicht rein, es enthält schätzungsweise aber wenigstens 99,99 Proz. Zink; die Verunreinigungen betragen höchstens 1 auf 100000 Teile Zink.

6. Bei der elektrolytischen Abscheidung von Zink aus Lösungen kann die sekundäre Zersetzung des Wassers nicht ganz vermieden werden. Die Bildung des „schwammförmigen Zinks" geschieht unter Mitwirkung von Sauerstoff. M. K.

Die Elektrometallurgie des Aluminiums in Amerika. Ch. v. Hahn. (Ztschr. für Elektrotechnik. 1895. 17. 473.)

Als das Werk der Nutzbarmachung der Niagarafälle durch die Cataract Construction Company noch wenig vorgeschritten war, hatte die Pittsburg Reduction Company bereits den Bezug von 2000 H P angemeldet. Die genannte Gesellschaft betreibt die elektrolytische Reduktion seit dem Jahre 1886. Das zweitgrösste Etablissement Nordamerikas für Aluminiumgewinnung ist das der Brüder Cowles, welches ebenfalls eine grosse Wasserkraft (1200 H P) in Lockeport im Staate New-York zur Verfügung hat.

Bei der Reduktion durch die Pittsburg Reduction Company dient der Strom sowohl als Wärmeerzeuger, als auch zur Elektrolyse; im Prozesse der Firma Cowles erzeugt der Strom blos die erforderliche Wärme für die chemische Reaktion.

Bereits im Jahre 1890 bereitete die Pittsburg Reduction Company ein englisches Pfund für 50 Cents. Der Marktpreis für Aluminium betrug damals 2 Dollars per Pfund. Als die Werke der Gesellschaft im Jahre 1886 in Aktion traten, wurden sie blos von einer Dampfmaschine von 50 HP betrieben. Zwei parallel geschaltete Dynamomaschinen gaben einen Strom von 1700 bis 1800 Ampère und 16 bis 25 Volt ab. Die neuen Werke an den Niagarafällen werden, wie schon erwähnt, 2000 elektrische Pferdekräfte beziehen, und an eine neuerliche Vergrösserung um weitere 2000 HP wird bereits heute gedacht. Die grossen Werke an den Niagarafällen werden in kürzester Zeit ihre Thätigkeit aufnehmen.

Die elektrische Energie wird in der Form von Zweiphasenstrom mit 2000 Volt Spannung aus der Kraftstation hinübergeleitet. In einem unterirdischen Kanale laufen die vier Kabel, welche den Drehstrom übermitteln. Die Kabel wurden wie alle elektrischen Apparate der Pittsburg Reduction Company von der General Electric Company bezogen. Dieselben sind mit doppelt starker Isolation versehen, befinden sich aber weiter nicht auf Isolatoren befestigt, sondern liegen auf dem hölzernen Boden des Kanales. Der Durchmesser jedes Kupferleiters ist 4 cm. Der Leitungskanal erweitert sich nach seinem Eintritte in die Werke unterhalb des Transformatorenraumes zu einem Gewölbe und führt hieraus in vertikaler Richtung zu den Transformatoren empor. In dem aufsteigenden Teile des Kanales sind die Kabel von einer Bleiarmatur umgeben. Der Transformatorenraum befindet sich im Erdgeschosse und ist 26 ½ m lang und 15 m breit. In demselben befinden sich sämtliche Schaltbretter, die stationären Transformatoren und die Rotationskonverter. Durch zwei grosse Doppelschlüssel ist die Verbindung zwischen den stationären Transformatoren und der Leitung herzustellen. Solche Transformatoren sind acht an der Zahl, ein jeder von 200 Kilowatt Kapazität. Diese Transformatoren haben einen Nutzeffekt von 97 % und erleiden bei dauernder voller Belastung eine Temperaturerhöhung von nicht mehr als 40° Celsius. Diese Transformatoren sind im Gegensatze zu den bisher von der genannten Gesellschaft gebauten nicht in Öl isoliert. Nichtsdestoweniger ist die Isolation zwischen den Wickelungen und dem Gestelle einerseits, und zwischen der primären und sekundären Wickelung andererseits eine äusserst sichere und auf 7000 Volt geprüft. Die sekundäre Wickelung der Transformatoren liefert Strom mit 115 Volt Spannung. Dieser wird zu dem Schaltbrette geleitet, von wo aus er an die vier Rotationskonverter verteilt werden kann. Diese verwandeln den Wechselstrom in Gleichstrom, und sind gewöhnlich 20 polige Gleichstrommaschinen, welche an der dem Kommutator entgegengesetzten Seite noch vier Kollektorringe tragen. Von der Kollektorseite betrachtet, bildet der Konverter einen synchronen Zweiphasenmotor. Ein und dieselbe Wickelung dient zur Erzeugung des Gleichstromes und wird von dem Zweiphasenstrome durchflossen.

60 Bürsten nehmen an jedem Kommutator den Gleichstrom ab, der hierauf zu einem Schaltbrette geleitet wird, wo er mit dem Strom der übrigen Konverter vereinigt wird.

Dieses Schaltbrett enthält auch die Messapparate, so Ampèremeter von einer Kapazität bis 3000 Ampère.

Der Gesamtverlust an elektrischer Energie in dem eben beschriebenen Systeme, also vom Eintritt des Zweiphasenstromes in den Transformatorenraum bis zum Gleichstrom-Schaltbrett, wird als 5 ½ % nicht übersteigend angegeben. Der Gleichstrom, welcher eine Spannung von 160 Volt besitzt, gelangt hierauf in die Räume der Werke, in welchem die Reduktion des Aluminiums stattfindet.

Die Gesellschaft ist Eigentümerin des Patentes von Charles Hall. Der Vorgang ist folgender: Fluoraluminium, Fluorkalium und Fluorlithium ($2\ Al^2\ Fl^6 . 3\ K\ Fl . 3\ Li\ Fl$) werden mit Aluminiumoxyd gemischt. Das Gefäss, welches diese Mischung aufnimmt, besteht aus Gusseisen und ist mit Kohle ausgelegt. Die negative Elektrode besteht aus Kohle, die positive aus Kupfer (eventuell auch Platin). Schon eine geringe Wärmemenge, die durch den Strom selbst erzeugt wird, macht die Mischung $2\ Al^2\ Fl^6 . 3\ K\ Fl . 3\ Li\ Fl$ flüssig, welche hierauf zum elektrischen Leiter zwischen den beiden Elektroden wird, ohne weiter an der Aluminiumreduktion direkt beteiligt zu sein. Der elektrische Strom zerlegt das Aluminiumoxyd, wodurch das Aluminium frei wird. In letzterer Zeit bedient man sich einer Mischung von Kryolith, Flussspat und Fluoraluminium ($Al^2\ Fl^6 . 6\ Na\ Fl + Al^2\ Fl^6 . Ca\ Fl^2$) als elektrischen Leiter. Diese Mischung hat eine mit der Temperatur steigende elektrische Konduktibilität.

Würde die Mischung durch Heizung von Aussen flüssig gemacht und erhalten, so würde eine Spannung von 5 Volt zur Überwindung des inneren Widerstandes und zur Elektrolyse des Aluminiumoxydes genügen. Doch ist die Spannung eine viel höhere, da eben der Strom zugleich als Wärmeerreger benützt wird. Ein plötzliches Steigen zeigt an, dass zu wenig Aluminiumoxyd in der Mischung befindlich ist. Dasselbe wird in geringen Quantitäten von je 8—10 Pfund eingeführt. Ein Blick auf den Strommesser genügt, um sich über den jeweiligen Stand der Elektrolyse zu unterrichten.

Durch den Hall'schen Process werden 50% Aluminium gewonnen. Die Reduktion ist also eine möglichst vollständige. Verf. konnte nichts darüber in Erfahrung bringen, wie hoch sich die Kosten der Hervorbringung eines Pfundes Aluminiums belaufen werden, wenn die neuen Werke im vollen Gange befindlich sein werden. Wie verlautet, wird die Cataract Construction Company ungefähr 10 Dollars für eine jährliche elektrische Pferdekraft berechnen. In den bedeutend kleineren Werken zu Pittsburg produzierte die Gesellschaft 100 Pfund Aluminium täglich.

Die Aluminiumwerke der Brüder Cowles zu Lockeport dienen hauptsächlich zur Bereitung von Aluminiumbronzen, und benützten, wie bereits erwähnt, eine Wasserkraft von 1200 HP. Durch das Unterbrechen eines sehr starken Gleichstromes (3000 Ampère) oder durch die Verwendung eines Wechselstromes in einem elektrischen Ofen, dessen Elektroden aus Kohle sind und dessen Wände aus mit Kohle ausgelegtem Gusseisen bestehen, wird die für folgende chemische Reaktionen erforderliche Wärme hervorgebracht. In dem Ofen befinden sich Aluminiumoxyd, Kohlenstoff und das mit dem Aluminium zu allegierende Metall (z. B. Kupfer).

Das Aluminiumoxyd wird zerlegt, und während der Sauerstoff mit Kohlenstoff in der Form CO entweicht, verbindet sich Aluminium mit dem betreffenden Metalle. Zum Auslegen der Ofenwände wird Holzkohle angewendet, doch da diese in reinem Zustande unter dem Einflusse des elektrischen Stromes sich in Graphit verwandelt, das ein ebenso guter Elektrizitäts- als Wärmeleiter ist, wird sie vorher mit Calciumoxyd untermischt. Der Strom wird in einfachster Weise durch Veränderung des Abstandes der beiden Elektroden reguliert. Die Werke können täglich 2—3 t Aluminiumbronze erzeugen.

Der Vollständigkeit halber sei auch noch die Aluminium Company of Milwaukee erwähnt, die Kryolit zur Gewinnung des Aluminiums elektrolysiert.

Nachstehende Ziffern zeigen das rapide Fallen der Aluminiumpreise in den Jahren 1860 bis 1890:

1860 ein engl. Pfund 18 Dollars.
1880 „ „ „ 11 „
1885 „ „ „ 5 „
1890 „ „ „ 2 „ —S.—

Die Elektrolyse des Goldes. Keith. (Berg- u. Hüttenm. Ztschr. 1895. 34. 299 n. Min. World.)

Nach dem Verfahren des Verf. werden 2—10 Pfund Cyankalium auf 1 Tonne[1]) Wasser gelöst und 2—10 Unzen eines löslichen Quecksilbersalzes hinzugefügt. Mit dieser Lösung wird das Erz ausgelaugt, wie bei anderen Cyanidprozessen. Das elektropositive Gold im Erze zersetzt das mit ihm in Berührung kommende Quecksilbersalz und es entstehen hierbei Volta'sche Plattenpaare von Quecksilber und ganz kleinen Goldpartikelchen, wodurch die Lösung des Goldes beschleunigt wird. Um die Lösung zu beschleunigen, empfiehlt es sich während des Auslaugens die Flüssigkeit zu bewegen, was man dadurch erreicht, dass ein Teil derselben oder auch die ganze Lösung häufig abgezogen oder auch das Erzpulver durchfliessen lassen wird. Aus den Lösefässern laufen die Lösungen kontinuierlich in Fällungsgefässe, lange Kästen, etwas über 2 Fuss tief und 2 Fuss breit, in welcher sich 24 Quadratzoll grosse Kupferplatten in 1½ bis 2 Zoll Entfernung befinden, so dass jedesmal die zweite Platte den Boden und die Seiten des Kastens berührt und die benachbarten Platten einen halben Zoll über dem Boden stehen. Die Plattenzahl und Kastenlänge muss das Niederschlagen der metallischen Bestandteile gestatten, ohne dass die Stromdichte so gross wird, dass sich Wasserstoff abscheidet. Bei einer durchschnittlichen Stromdichte von 0,06 Ampère auf den Quadratfuss ist eine Kathodenoberfläche von 800 □' für eine Anlage ausreichend, die im Monate durchschnittlich 3000 t Schlinge verarbeitet. Die Platten werden vorher amalgamiert, und zwischen denselben befinden sich poröse Zellen, die mit einer halbgesättigten wässrigen Lösung eines Ammoniaksalzes gefüllt sind. Jede dieser Zellen enthält einen Stab von Zink oder Eisen, die als Anode dienen. Die Cyanidlösung fliesst mit entsprechender Schnelligkeit kontinuierlich durch diese Kästen. Dass das Gold in ganz dünnen Partikelchen niedergeschlagen wird, so muss, um ein plastisches Amalgam zu bilden, das Quecksilber im Überschusse vorhanden sein, da die Anode dadurch, dass man sie in einem löslichen Elektrolyten bewegt, löslich gemacht wird, so findet kein Verbrauch an Energie statt. Es entweicht kein freier Sauerstoff. Ist der Anodenelektrolyt durch Bildung eines Doppelsalzes mit dem Metalle der Anode unwirksam geworden, so wird derselbe entfernt und durch neuen Elektrolyten ersetzt. Die Kathode besteht in elektrolytischer Beziehung aus Quecksilber. Es ist jedoch die Anode im Vergleiche zu ihr hinreichend elektropositiv um die Cysnidlösung zu verhindern, Gold und Quecksilber aufzulösen, wenn der Strom unterbrochen wird, vorausgesetzt, dass Anode und Kathode elektrisch verbunden sind. Die Anoden, welche sich lösen, werden von Zeit zu Zeit ersetzt. Um die Zersetzung des Wassers zu verhindern, beträgt die Spannung nicht über ½ Volt. B.

Über die Füllung des Chromsäureelementes bei Verwendung von roher Chromsäure. H. Hammerl. (Elektrot. Ztschr. 1895. 30. 469.)

Über die Füllung des Chromsäureelementes bei Verwendung von roher Chromsäure findet man ebenso verschiedene Rezepte vor, wie bei Verwendung von doppeltchromsaurem Kalium oder Natrium. Verf. stellte

[1]) 1 t = 1016,06 kg; 1 Pfd = 453, 6 g, 1 Fuss = 0,305 m; 1 Zoll = 0,0254 m.

durch eine Reihe von Versuchen das günstigste Mischungsverhältnis von Chromsäure, Schwefelsäure und Wasser bei geringstem Zinkverbrauch und grösster auftretender elektrischer Energie fest. Es ergab sich als bestes Mischungsverhältnis: 1200 g Wasser, 300 g Schwefelsäure und 65 g Chromsäure. *β.*

Über die Bildung von Kuprit bei der Elektrolyse von Kupfersulfat. Qu. Majorana. (Ber. d. d. chem. Ges. 1895. 13. 601. n. Atti. d. R. Acc. d. Lincei. Rndct. 1895. I. 371.)

Elektrolysiert man eine gesättigte neutrale Kupferlösung bei gewöhnlicher Temperatur und sehr geringer Stromdichte (0,2—0,9 Milliamp. auf 1 qcm), so entstehen an der Kathode Krystallchen von Kuprit (Cu_2O). In dem Masse, als der Elektrolyt im Verlaufe der Elektrolyse sauer wird, mischt sich demselben metallisches Kupfer bei; in von Anfang an sauren Kupferlösungen entsteht kein Kuprit. M. K.

Elektrolyse von Schwarzkupfer in Blue Island, Chicago. Kroupa. (Berg- u. Hüttenm. Ztschr. 1895. 29. 257.)

Das Verfahren wird folgendermassen gehandhabt: Die gold- und silberhaltigen Erze werden nach dem Rösten im Flammofen auf Stein mit etwa 50 Prozent Kupfer verschmolzen, dieser nach der Zerkleinerung und Röstung auf Stein mit 70 bis 75 Proz. Kupfer im Flammofen konzentriert, wobei etwas Bodenkupfer fällt, der Stein auf Schwarzkupfer im Flammofen verschmolzen, dieses raffiniert, mit 98 Proz. Kupfer zu Anodenplatten von 100 kg Gewicht gegossen und in jedes der vorhandenen 252 Bäder fünf solcher Platten, sowie sechs dünne Kupferkathodenbleche eingehängt, die mit Leinöl und Graphit überstrichen sind. Bei einem Strome von 80 Volt und 600 Ampère, entsprechend 80 Pferdekräften, werden in 24 Stunden 4,5—5 t Kupfer erhalten, welches in dünnen Häuten (skins) von den Kathoden abgezogen wird. Der Anodenschlamm wird filtriert, getrocknet und ohne Zuschlag in Graphittiegeln eingeschmolzen, von denen man zwei grössere übereinander stellt und in einen eisernen Cylinder bringt, in welchem sie mittelst Ölbrenner erhitzt werden. Aus dem unteren Tiegel sticht man die Legierung mit 70 Proz. Silber und 1 Proz. Gold ab.

Ein neues galvanisches Element. Morisot. (Chem. Centralbl. 1895. 10. 522 n. Compt. rend.)

Eine Platte aus Retortenkohle dient als positiver Pol und taucht in verd. Schwefelsäure, die kalt mit Kaliumbichromat gesättigt ist und durch in einem Trichter befindliche Krystalle auf dem Sättigungsgrade erhalten wird. In einem hierin eingestellten porösen Thoncylinder, gefüllt mit Natronlauge (Spec. Gew. 1,05) befindet sich ein weiter Thoncylinder, welcher konzentrierte Natronlauge und als negativen Pol eine amalgamierte Zinkplatte enthält. Die Spannung betrug bei einem inneren Widerstande von etwa 0,8 Ohm zuerst 2,5 Volt und dann während 10stündiger ununterbrochener Thätigkeit 2,4 Volt. Zieht man alle drei Stunden ca. 40 ccm der Lauge ab und ersetzt dieselbe durch neue Lauge, so bleibt der Strom fast andauernd konstant. S.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Galvanisches Element mit geringem inneren Widerstande. Wittwe Maria Louise Mathilde Hellesen geb. v. Barnekow in Kopenhagen. D. R. P. 81332.

Dieses Element enthält eine hohlzylinderförmige, durchlöcherte Zinkelektrode *B*, die nur durch eine dünne bei *H* zusammengeschnürte Scheidewand aus Papier, Pergament oder Leinwand von der depolarisierenden Masse (Braunstein oder dergleichen) getrennt ist, welche

Fig. 10.

die im Innern befindliche Kohlenelektrode umgiebt, während der Elektrolyt sich auf der andern Seite der Zinkelektrode befindet. Dadurch soll der Leitungswiderstand zwischen den beiden Elektroden auf ein sehr geringes Mass zurückgeführt werden.

Ein Gasabführungsrohr *N* mündet in eine Flüssigkeit zurückhaltende Schicht *L*.

Spülvorrichtung mit auf elektrischem Wege hergestellten Desinfektionsflüssigkeiten. Eugène Hermite, Edward J. Paterson und Charles Fred Cooper in Paris. D. R. P. 81967.

Die Spülvorrichtung besteht aus einem Flüssigkeitsbehälter und einer Reihe von die zu elektrolysierende Flüssigkeit aus dem Behälter empfangenden Elektrolysier-Apparaten in Verbindung mit einem in deren Stromkreis eingeschalteten Stromschliesser derart, dass diese den Stromkreis selbstthätig schliesst, wenn der Ablauf aus dem Reservoir erfolgt und denselben selbstthätig unterbricht, wenn der Ablauf gesperrt ist.

Füllungsmasse für galvanische Elemente und elektrische Sammler. Gustav Platner in Witzenhausen a. d. Werra. D. R. P. 82100; Zusatz zum Patente 81494.

Die durch das Hauptpatent geschützte Füllungsmasse erhält einen Zusatz eines Metallsalzes der Ferro- bezw. Ferricyanwasserstoffsäure, z. B. Ferricyankupfer, welches eine geringere Bildungswärme als das entsprechende Zinksalz besitzt und dadurch zur Abgabe des Ferro- bezw. Ferricyanalkalis an die Erregungsflüssigkeit geeignet ist, unter Reduktion des betreffenden Metalles.

Elektrischer Ofen. Rudolf Urbanitzky u. August Fellner, Linz a. D. D. R. P. 82164. Zusatz zum Patente 77125.[1])

Die Gicht des kurzen, aus basischem, nicht leitendem Stoffe hergestellten Ofenschachtes wird durch einen, die Führungen *P* für die positiven Elektroden *J* tragen-

[1]) Siehe diese Zeitschrift I. 182.

den Deckel *r* geschlossen, welcher zwecks besserer Ausnutzung des elektrischen Flammenbogens mit samt den Elektroden um seine senkrechte Mittelachse hin-

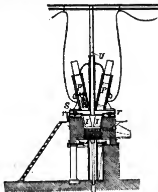


Fig. 11

und hergeschwenkt werden kann. Die Elektrodenführungen *P* sind, ebenso wie das zum Ableiten der Ofengase und zum Einführen der Schmelzmaterialien in den Ofen dienende Rohr *U* mit Wasserkühlung versehen.

Verfahren zur Darstellung von geschmolzenem Titan. Henri Moissan in Paris. D. R. P. 82282.

Durch Einwirkung des elektrischen Lichtbogens wird aus einem Gemisch von Kohle und einer Titansauerstoffverbindung, z. B. Titansäure, Titan reduziert. Die Reduktionstemperatur wird hierbei so hoch gehalten, dass die Stickstoffverbindung des Titans TiN_2 nicht entstehen kann.

Verfahren zur Vorbereitung von Metallplatten zur elektrolytischen Herstellung von Metallpapier. Carl Endruweit in Berlin. D. R. P. 82664.

Die früher bekannt gewordenen Verfahren, Gold- und Silber- bezw. überhaupt Metallpapier auf galvanischem oder chemischem Wege zu erzeugen, haben an so vielfachen Unzuträglichkeiten gelitten, dass eine beständfähige Fabrikation danach trotz mehrfachen Versuches sich als unmöglich erwiesen hat.

Bisher wurden nämlich bei der galvanischen Fabrikation von Metallpapier die als Form dienenden Metall- (Messing-) Platten einfach mit einer Lack- bezw. Fett, Theer-, Oxyd- oder Sulfidschicht überzogen, um dadurch die Isolation und demnächstige Ablösbarkeit der in den galvanischen Bädern niederschlagenden Metallhaut von den Platten zu erzielen.

Es sind bei diesem Verfahren insbesondere folgende Mängel zu Tage getreten:

1. Es war keine Sicherheit vorhanden, dass die Isolation eine vollkommen gleichmässige wurde, und deswegen blieb die niedergeschlagene Metallhaut schon beim Loslösen vielfach teilweise an der Platte hängen.

2. Die isolierten Platten waren an der Oberfläche nicht durchweg gleichmässig leitungsfähig, und es konnte deshalb keine gleichmässig niederschlagende Metallausscheidung aus den galvanischen Bädern erzielt werden. Die Folge hiervon war gleichfalls ein hoher Prozentsatz unbrauchbaren Ausschusses wegen ungleichmässiger Stärke und mangelhafter Beschaffenheit der Oberfläche der niedergeschlagenen Metallhaut.

3. Den Formplatten hafteten nach dem Herausnehmen aus den galvanischen Bädern stets Substanzen an, welche mangels besonderer Unschädlichmachung bisher die Isolationsschicht vielfach schädigten und so Porosität und Brüchigkeit der Metallhaut und hierdurch gleichfalls einen grossen Prozentsatz Ausschuss zur Folge hatten.

Sämtliche vorgedachten Mängel verursachten aber nicht bloss einen hohen Prozentsatz — 75 pCt. und mehr — Ausschuss von dem Fabrikat, sondern sie waren auch die Ursache, dass die Formplatten an der Oberfläche so vielfach Poren oder wenigstens Flecke erhielten, dass sie fast sämtlich vor jedem Gebrauch neu geschliffen oder wenigstens poliert werden mussten.

Alle diese Missstände, die bisher jede galvanische Fabrikation von Metallpapier nach kurzem Bestehen zum Stillstand brachten, werden verhütet, wenn man die mit einer konzentrierten Lösung von Schwefelalkali behandelten Metallplatten nach dem Abspülen mit Wasser noch in eine schwache Lösung von Kalium- oder Natriumhydrat taucht und dann nochmals mit Wasser abspült, um die Platte dann in das Bad zu bringen. Unter Umständen, besonders wenn man eine Kupferhaut niederschlagen will, ist es erforderlich, die mit der Schwefelalkalilösung bestrichenen Platten, während man sie in die schwache Alkalilösung taucht, unter kurzem Stromschluss als negativen Pol zu benutzen. Man braucht dann nur mit Wasser nachzuspülen und kann dann die Platten zum Niederschlagen der Kupferhaut in das Bad bringen.

Statt die Platten in die Alkalilösung einzutauchen, kann man dieselben übrigens selbstverständlich auch mit der Lösung bestreichen.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Grundriss der Elektrochemie. Von Dr. phil. Hans Jahn. Wien 1895. Verlag von Alfred Hölder. Preis M. 8,50.

Das vorliegende Werk zerfällt in fünf Abschnitte, von denen vier sich ausschliesslich mit theoretischen Verhältnissen beschäftigen, während der fünfte in kurzer Darstellung von der Zersetzung der wichtigsten chemischen Verbindungen durch den Strom und von einigen Anwendungen der Elektrolyse handelt. Schon aus dieser Einteilung geht hervor, dass das Werk weniger für den Techniker, als vielmehr für den wissenschaftlichen Elektrochemiker bestimmt ist. Für diesen ist es als eine höchst willkommene Veröffentlichung zu betrachten, da es in umfassendster Weise und auf mathematischer Unterlage einen Überblick über das Gesamtgebiet der theoretischen Elektrochemie giebt. — Im ersten Abschnitte sind die Grundgesetze der Elektrochemie abgehandelt, während im zweiten die Theorie der elektrolytischen Dissociation und einige ihrer wichtigsten Folgerungen ausführliche Darstellung findet. Der dritte Abschnitt handelt von den Wandlungen der Energie bei elektrochemischen Vorgängen, während der vierte die Theorie der galvanischen Polarisation enthält.

Das Ziel, welches dem Verfasser vorschwebte, war, dem Misstrauen der Chemiker gegen die physikalischen Methoden zu begegnen. Wenn auch die Technik, also das eigentliche Arbeitsfeld des Chemikers, bis jetzt aus diesen physikalischen Methoden wenig Nutzen zog, so ist die Beschäftigung mit den letzteren und das Studium derselben dem elektrochemisch arbeitenden Chemiker aus manchen anderen Gründen sehr anzuempfehlen und in diesem Sinne wird durch das Erscheinen des Werkes manchen Wünschen Rechnung getragen werden.

Grätz, Dr. L. Die Elektrizität und ihre Anwendungen. Ein Lehr- und Lesebuch mit 377 Abbildungen. Fünfte vermehrte Auflage. Stuttgart, Verlag von J. Engelhorn. 1895. Preis M. 7.—.

Das interessante und bereits in weitesten Kreisen rühmlichst bekannte Werk, hat bei seinem Neuerscheinen eine Reihe von Zusätzen erfahren, unter welchen wir ausser dem Ohm'schen Gesetze für den Magnetismus, den Tesla'schen und Hertz'schen Versuchen und einer Darstellung der Maxwell-Faraday'schen Auffassung elektrischer Erscheinungen, hauptsächlich ein neues Kapitel: „Elektrochemie" hervorheben. Es sind in demselben die wichtigsten und bekanntesten elektrochemischen und metallurgischen Prozesse übersichtlich besprochen, ohne dass allzuviel auf Details, wie z. B. die unzähligen Elektrodenkonstruktionen, welche dem Leser den Überblick rauben würden, eingezogen wird. Gerade in dieser Hervorhebung nur des Wichtigsten und in der kurzen, fesselnden und prägnanten Darstellung desselben sehen wir einen Hauptvorzug dieses Kapitels, sowie des ganzen Werkes. Auch die Galvanoplastik findet in einem besonderen Kapitel Berücksichtigung, ebenso die Akkumulatoren, deren neueste Konstruktionen (Kupfer-Zink-Akkumulatoren) bereits aufgeführt sind. Die Art der Darstellung, sowie das Fehlen ermüdenden mathematischen Beiwerkes machen die Lektüre des Werkes zu einer äusserst anziehenden.

Jahrbuch der Elektrochemie. Berichte über die Fortschritte des Jahres 1894. Im wissenschaftlichen Teile bearbeitet von Dr. W. Nernst, im technischen Teile von Dr. W. Borchers. 1. Jahrgang. Halle a/S., Verlag von Wilhelm Knapp. Preis M. 10.—.

Der Gedanke der Herausgabe eines Jahrbuches der Elektrochemie ist sicherlich freudig zu begrüssen und ein solches wird sich bei dem stetigen Anwachsen und der fortschreitenden Ausbildung dieser Wissenschaft mit der Zeit auch als ein Bedürfnis erweisen, da in gleichem Masse, wie jene Ausbildung stattfindet, der Überblick über die Litteratur ein schwierigerer werden wird. In dem vorliegenden ersten Bande dieses Jahrbuches haben die Verfasser in übersichtlicher und zweckmässiger Anordnung die Veröffentlichungen auf elektrochemischem Gebiete zusammengestellt. Wenn wir die Anführung verschiedener nicht unwichtiger Veröffentlichungen in dem Jahrbuche vermissen, so ist dies wohl dem Umstande zuzuschreiben, dass, wie die Verfasser in der Vorrede selbst angeben, der Entschluss zur Ausführung des Unternehmens erst in recht vorgerückter Stunde reifte. Dem wissenschaftlichen Teile ist als Einleitung eine Abhandlung über die allgemeinen wissenschaftlichen Gesichtspunkte vorausgeschickt, die für die gegenwärtige Elektrochemie von massgebender Bedeutung sind. Diese Einleitung, welche den Ostwald-Nernst'schen Standpunkt vertritt, wird wegen der Klarheit der Darstellung auch für diejenigen eine interessante Lektüre sein, welche nicht auf obigem Standpunkte stehen. Die Ausstattung des 275 Seiten starken Werkes ist, sowohl was Text, als auch was den illustrativen Teil anbetrifft, eine vorzügliche zu nennen.

PATENT-ÜBERSICHT.

Deutsche Patente.

Anmeldungen.

(Deutscher Reichsanzeiger vom 19. August bis 12. September 1895.)

Kl. 21. H. 14832. Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Elektroden für Primär- und Sekundär-Elemente und von kaustischen Alkalien oder deren Verbindungen vermittelst Legierungen aus Schwermetallen mit Alkali- oder Erdalkali-Metallen. — Leon Paul Hulin, Modane, Savoyen. — Vom 15. Juni 1894.

Kl. 21. L. 9426. Scheidewand für galvanische Elemente. — Dr. Giambattista Laura, Turin. — Vom 27. Februar 1895.

Kl. 21. N. 3487. Verfahren zur Herstellung von Elektroden für elektrische Sammler. — Dr. R. Nithack, Nordhausen. — Vom 18. Mai 1895.

Kl. 21. W. 10245. Vorrichtung zur Regelung des Standes der Flüssigkeit in galvanischen Elementen durch Druckluft. — Ernst Alfred Wunderlich, Ulm a. D. — Vom 7. August 1894.

Kl. 48. D. 6850. Verfahren zur Herstellung gleichmässiger elektrolytischer Niederschläge. — Emilien Dumoulin, Paris. — Vom 8. April 1895.

Kl. 75. K. 10110. Elektroden für technische Elektrolyse. — Dr. O. Knöfler und Fr. Gebauer. — Charlottenburg. — Vom 6. Oktober 1892.

Erteilungen.

Kl. 12. No. 83110. Apparat zur Elektrolyse. — P. Garuti, Florenz. — Vom 26. Juli 1892 ab.

Kl. 21. No. 83154. Masse für Sammler-Elektroden; Zusatz zum Patent No. 75555. — M. Engel und F. Wüste in Wien. — Vom 25. August 1894 ab.

Kl. 21. No. 83170. Verfahren zur Erzeugung thermoelektrischer Ströme. — G. Meyer, Theresienstadt. — Vom 24. November 1894 ab.

Kl. 21. No. 83294. Vorrichtung zum Auftragen von Isoliermaterial auf elektrische Leiter. — J. Robinson, Germantown-Philadelphia u. W. J. Chaninel, Philadelphia, Pa, V. St. A. — Vom 21. November 1894 ab.

Kl. 75. No. 83526. Apparat zur elektrolytischen Konzentration von Flüssigkeiten, insbesondere von Schwefelsäure. — St. C. Peuchen u. P. Clarke, Toronto, Canada. — Vom 20. Dezember 1893 ab.

Kl. 75. No. 83527. Apparat zur Ausführung der durch Patent No. 76047 geschützten Elektrolyse von Salzlösungen; Zusatz zum Patent No. 76047. — J. Hargreaves, Farnworth-in-Widnes, Lancaster und Th. Bird, Cressington b. Liverpool. — Vom 23. Dezember 1893 ab.

Kl. 75. No. 83535. Wirksame Fläche für Elektrolyse. — E. Solvay, Brüssel. — Vom 5. August 1894 ab.

Kl. 75. No. 83536. Darstellung von chlorsauren Alkalien durch Elektrolyse. — Elektricitäts-Aktien-Gesellschaft vormals Schuckert & Co., Nürnberg. — Vom 2. September 1894.

Kl. 75. No. 83539. Vorrichtung zur Elektrolyse mit Quecksilber-Kathode; Zusatz zum Patent No. 78906. — A. Sinding-Larsen, Christiania, Norwegen. — Vom 28. September 1894 ab.

Uebertragung.

Kl. 21. No. 75349. Verfahren zur Herstellung von Elektrodenplatten für elektrische Sammelbatterien. — Vom 24. November 1892 ab. — Uebertragen auf Société Germano-Suisse de l'accumulateur et des procédés Theryc-Oblasser, Freiburg, Schweiz.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21. No. 44201. In zwei oder mehrere Felder geteilter, mit Innennut versehener Rahmen für die Elektrodenplatten elektrischer Sammler. — W. A. Boese, Berlin, S-O., Köpenickerstr. 154. — Vom 23. Juli 1895. — B. 4737.

Kl. 21. No. 44359. Batterie für Strassenbahnwagen mit Akkumulatorenbetrieb, deren Einzelelemente durch dünne Pressspäne, dünn ausgewalzte Hartgummi-Platten oder dergl. von einander isoliert sind. — Akkumulatoren-Fabrik, Aktien-Gesellschaft, Hagen i. W. — Vom 14. Juni 1895. — A. 1164.

Kl. 21. No. 44586. Tragbare elektrische Batterie mit in die Flüssigkeit tauchenden, durch Nippel verschlossenen Gasableitungsrohren. — Thomas Frogatt, London. — Vom 31. Juli 1895. — F. 2042.

Kl. 21. No. 44874. Akkumulator mit zwischen die einzelnen Elektrodenplatten zur Verhütung des Kurzschlusses eingesetzten porösen Platten aus nicht leitendem Material. — Moriz Engl u. Floris Wüste, Wien. — Vom 1. August 1895. — E. 1242.

Kl. 21. No. 44891. Kohlezylinder für galvanische Elemente mit Nuten-Ansatz und Kontakt-Klemme mit fester Scheibe. — Beleuchtungskohlen-Fabrik Union, Kronach, Bayern. — Vom 24. Juli 1895. — B. 4740.

Kl. 21. No. 44936. Tropfbatterie mit Ein- und Ueberlaufrohren an den Thonzellen und durch Solenoide mit beweglichen Kernen bei durch Schwimmer hergestelltem Stromschluss getriebener Pumpe. — J. A. Rose, Ludwigshafen a. Rh. — Vom 24. Juni 1895. — R. 2531.

Kl. 21. No. 45248. Senkrechte Anordnung isolierender Versteifung der Längsseiten von Sammlerzellen. — W. A. Boese & Co., Berlin S.-O., Köpenickerstr. 154. — Vom 16. August 1894. — B. 4844.

Ausländische Patente.

Amerika.

No. 542049. Galvanische Batterie. — Rolph W. Gordon in Boston, Mass. — Vom 31. Januar 1895.

No. 542057. Elektrolytisches Verfahren und Apparat. — Leon P. Hulin in Modane, France. — Vom 19. Dezember 1894.

No. 542459. Batterie und Anwendung derselben für ärztliche Zwecke. — Seth. R. Bockwith in Orange. — Vom 3. April 1895.

No. 542953. Galvanisches Element. — Frans A. von Alimonda und Nino von Alimonda, Castello Alimonda, near Sagrado, Austria-Hungary. — Vom 30. Oktober 1894.

No. 542986. Einrichtung zur Herstellung galvanischer Niederschläge. — John Bossard Duhuque in Jowa. — Vom 11. November 1893.

No. 543055. Akkumulatorplatte. — John J. Rooney in Brooklyn V. St. A. — Vom 19. November 1894.

No. 543372. Akkumulator. — Emil Boetticher in Leipzig, Germany. — Vom 12. Mai 1890.

No. 543680. Akkumulator. — Ludwig Epstein in London. — Vom 5. Januar 1895.

No. 543822. Apparat zum Versinken von Streifen. — Thomas V. Allis in New York. — Vom 20. April 1894.

England.

No. 12244. Neuerungen in der Herstellung elektrischer Füllungen. Graham in London.

No. 12417. Neuerung in der Herstellung positiver Platten für Akkumulatoren. C. H. Weise in Manchester.

No. 12420. Neuerung in der Herstellung positiver Platten für Akkumulatoren. C. H. Weise in Manchester.

No. 12477. Neuerungen in der Isolierung von Akkumulatorzellen, Batterien u. s. w. Tarrant u. Gordon Smythe in London.

No. 12521. Elektrolyse von Oxyden, Salz und anderen Mischungen. Jos. Baxeres Torres in London.

No. 12622. Neuerung an Akkumulatoren. A. Müller in London.

No. 12651. Elektrolytischer Apparat. R. Heathfield und St. Rawson in London.

No. 12954. Neuerung an Akkumulatoren. The Chloride Electrical Storage Syndicate u. George Annesly Grindle in London.

No. 13081. Erdbatterie. J. Vine in London.

No. 13090. Elektrolytische Zelle. S. Ziani de Ferrandi in London.

No. 13255. Apparate zur Elektrolyse von Oxyden, Salzen und anderen chemischen Verbindungen. Jos. Baxeres Torres in London.

No. 13425. Verfahren zur elektrische Füllung von Aluminiumlegierungen. Carl Opperman in London.

No. 13434. Neuerung in der elektrolytischen Gewinnung von Zink aus Erzen und Apparate dazu. Siemens Broos & Co. in London.

No. 13730. Galvanische Batterie. Walter Rowbotham und Hymen Levetus in London.

No. 13900. Galvanische Batterie. R. Gordon in London.

No. 14031. Neuerung in der Herstellung elektrischer Überzüge, Abdrücke u. s. w. J. Bossard in Leeds.

No. 14095. Galvanische Zelle und Verfahren zur Anwendung derselben. Bris Loyle in London.

No. 14113. Elektrolyse von Alkalichloriden. A. R. Davis in London.

No. 14142. Apparat zur Wiedergewinnung von Gold. M. W. W. Mackie in London.

No. 14158. Galvanische Batterie. W. Rowhotham in Birmingham.

No. 14313. Herstellung von Platten, Zylindern und Zellen aus Kohle für elektrolytische Zwecke. R. H. Courtenay in London.

No. 14342. Elektrolytischer Apparat. J. Kolh und D. Lambert in London.

Frankreich.

No. 244792. Elektrische Leiter mit Luftisolierung. — Société Felten & Guilleaume. — Vom 1. Februar 1895.

No. 245104. Elektrode für Primär- oder Sekundärbatterien. — Feanty. — Vom 13. Februar 1895.

No. 245141. Elektrolyt für elektrische Akkumulatoren. — Société dite: The Electric Exploitation Company limited. — Vom 15. Februar 1895.

No. 245194. Neuerung an Akkumulatoren. — Heins. — Vom 18. Februar 1895.

No. 245249. Akkumulator. — Bidard. — Vom 1. Februar 1895.

No. 245277. Verfahren und Apparat zur Elektrolyse. — Hessel. — Vom 21. Februar 1895.

No. 245419. Neuerung an galvanischen Elementen. — Laura. — Vom 27. Februar 1895.

No. 245519. Umhüllung aus leichtem, durch den Elektrolyten nicht angreifbarem Metall. — Oblasser. — Vom 2. März 1895.

No. 245556. Vervollkommnung an Akkumulatoren. — Faure. — Vom 5. März 1895.

No. 245564. Verfahren zur Fabrikation aktiver Masse für Akkumulatoren. — Boese. — Vom 5. März 1895.

No. 245968. Platten für Akkumulatoren. — Duffek und Holub. — Vom 20. März 1895.

No. 245973. Verfahren zur Herstellung von Platten für Akkumulatoren. — Luckow. — Vom 20. März 1895.

No. 245999. Platten für Akkumulatoren. — Buckland. — Vom 21. März 1895.

(Aufgestellt durch das Patent- und technische Bureau von C. Gronert in Berlin.)

S. Fischer, Verlag (technologische Abteilung), Berlin W. — Druck von Theodor Hofmann, Gera (Reuss).

Preis-Liste

der zur Ausführung von Lichtpausen benötigten Vorrichtungen.

Rahmen aus Buchenholz mit starker Glastafel und Filzdecke, mit Schieber zum vollständigen Verschliessen des Rahmens und zum Schutz der Glastafel	Entwickelungsschalen aus dickem Guttapercha in Holzbekleidung	Entwickelungsschalen aus Zink mit haltbarem Kautschukanstrich in Holzbekleidung	Waschgefässe aus Zink in Holzbekleidung	Für Lichtpausen bis zur Grösse von Centimeter
Mark 27.—	Mark 16.50	Mark 8.—	Mark 6.—	36 X 45
„ 52.—	„ 36.—	„ 13.—	„ 11.—	54 X 60
„ 60.—	„ 56.—	„ 14.—	„ 12.—	60 X 90
„ 90.—	„ 65.—	„ 17.—	„ 14.—	70 X 105
„ 130.—	„ 75.—	„ 26.—	„ 23.—	90 X 125

Die Entwickelungs-Schale fällt bei dem Blauverfahren fort und ermässigen sich also die Gesamtkosten dementsprechend.

Lichtpause-Papiere

(welche unbedingt nur in einem trockenen, dunkelen Raume aufbewahrt werden müssen).

Positives Verfahren, schwarze Striche auf weissem Grunde.

Entwickelung ohne jedes Säurebad.

№	Qualität des Papieres	Breite	Gewicht eines Quadratmeters	Preis der Rolle von 10 m Länge	Bemerkungen
		Meter	ca. Gramm		
1460 P	Allerfeinstes Papier	1	110	ℳ 8.—	In dauerhafter, gegen atmosphärische Einflüsse schützender Verpackung
1460½ P	„ „	0,75	110	„ 6.70	
1461 P	„ „	1	140–150	„ 9.35	
1461½ P	„ „	0,75	140–150	„ 7.50	
1495 P	Sehr zäh und dünn (für Briefeinlagen)	ca. 1,10	50	„ 9.35	

Positives Verfahren, schwarze Striche auf weissem Grunde.

Bedarf eines Säurebades.

№	Qualität des Papieres	Breite	Gewicht eines Quadratmeters	Preis der Rolle von 10 m Länge	Bemerkungen
		Meter	ca. Gramm		
460 P	Allerfeinstes Papier	1	110	ℳ 6.—	In dauerhafter, gegen atmosphärische Einflüsse schützender Verpackung
460½ P	„ „	0,75	110	„ 5.—	
461 P	„ „	1	140–150	„ 7.—	
461½ P	„ „	0,75	140–150	„ 5.60	
495 P	Sehr zäh und dünn (für Briefeinlagen)	ca. 1,10	50	„ 7.—	

Entwickelungspulver ℳ 0.80 für 100 Gramm. — Blechbüchsen dazu billigst.

Negatives Verfahren, weisse Striche auf blauem Grunde.

№	Qualität des Papieres	Breite	Gewicht eines Quadratmeters	Preis der Rolle von 10 m Länge	Bemerkungen
		Meter	ca. Gramm		
462 P	Allerfeinstes Papier	1	110	ℳ 4.50	In dauerhafter, gegen atmosphärische Einflüsse schützender Verpackung
462½ P	„ „	0,75	110	„ 3.75	
463 P	„ „	1	140–150	„ 5.20	
463½ P	„ „	0,75	140–150	„ 4.20	
493 P	Gutes Papier	1	100	„ 3.—	
493½ P	„ „	0,75	100	„ 2.50	
494½ P	„ „	0,75	140	„ 3.—	
497½ P	Für Briefeinlagen	0,75	55–60	„ 3.—	

Beträge unter ℳ 20.— werden, wenn nicht anders gewünscht, der kürzeren Verrechnung halber durch Nachnahme erhoben. — Lieferung ab Düren, Verpackung berechnet.

Erfüllungsort für Zahlung und Lieferung ist Düren.

Wir verwenden nur durchaus geeignetes, teilweise allerfeinstes Rohpapier, durch welches auch gute … g wird.





LICHTPAUSE-PAPIER
giebt eine
schnelle, mühelo
ge und richtige
Vervielfältigung aller tech
Zeichnungen



Positive
Copie



zeitraubend, mühsam, theuer
und bietet keine Gewähr für richtige Wiedergabe



Negative
Copie



Elektrochemische Zeitschrift.

Heft 8. 1895.

ELEKTROLYTISCHE BESTIMMUNG DER HALOGENE.

(II. Mitteilung)

von *G. Vortmann.*

Vor ungefähr einem Jahre[1]) beschrieb ich ein Verfahren zur elektrolytischen Bestimmung der Halogene und führte als Beleg vorläufig einige bei der Bestimmung des Jods erhaltene Analysenzahlen an. Nachträglich stellte sich eine Schwierigkeit ein, welche darin bestand, dass häufig das Jodsilber an der als Anode verwandten Silberscheibe nicbt genügend haften wollte, wodurch die Flüssigkeit sich wolkig trübte, besonders dann, wenn zur Fällung der letzten Milligramme Jod eine neue Elektrode eingesetzt wurde. Es gelang mir jedoch nach zahlreichen Versuchen diesen Übelstand zu beseitigen und das Verfahren soweit zu vervollkommnen, dass eine Bestimmung von Jod in Jodiden mit voller Sicherheit ausgeführt werden kann. Ferner ging mein Bestreben dahin, die Fällung auch bei Abwesenheit von weinsaurem Salz, ohne dass Trübung der Flüssigkeit eintritt, auszuführen.

Zur Aufnahme des Jods benütze ich gegenwärtig ausschliesslich uhrglasförmige Scheiben aus reinem Silber von 6 cm Durchmesser; dieselben haben im Mittelpunkt ein kleines Loch von 1·5—2 mm Durchmesser, durcb welches das Ende eines starken Platindrahtes gesteckt und mittelst zweier Schraubenmuttern befestigt wird. Diese Silberelektrode wird vor dem Versuch blank geputzt, dann ausgeglüht und zwischen zwei Uhrgläsern[2]) im Exsiccator erkalten gelassen und dann gewogen. An einer solcben gewölbten Anode können die Gasbläschen leicht nach oben entweichen, ohne dass Teilchen des Halogensilbers vom Rande der Elektrode losgelöst werden.

Als Kathode diente mir teils eine Platinscheibe von circa 5 cm Durchmesser, die an einem circa 12 cm langen Platindraht befestigt war, teils eine ebensolche Elektrode aus Kupfer.

Früher pflegte ich die Kathode stets unter die Anode zu stellen, da aber durch die von ersterer aufsteigenden Gasbläschen stets Teilchen des Niederschlages abgelöst wurden, brachte ich die Anode unter der Kathode an. Die als Kathode benützte Scheibe muss daher mit einem Ausschnitt versehen sein, da der Platindraht der Anode im Mittelpunkte derselben befestigt ist. Im Falle die Kathode unter die Anode gestellt wird, ist es gut, deren Leitungsdraht soweit dieser in der Flüssigkeit eintaucht, mittelst eines engen Kautschukschlauches oder noch besser durch Einschmelzen in ein Glasrohr zu isolieren, da am Drahte eine grössere Stromdichte herrscht und daher stärkere Gasentwicklung stattfindet, als an der Scheibe und in Folge der letzteren geringe Mengen des Halogensilbers losgelöst werden könnten. In einigen Fällen, z. B. bei Bestimmung des Jods in unlöslichen Jodmetallen, kann als Kathode auch eine Platinschale Verwendung finden.

Eine Wägung der Kathode vor und nach der Elektrolyse ist nicht notwendig.

Die Elektrolyse kann in jedem beliebigen Glas- oder Porzellangefässe vorgenommen werden. Ich benützc mit Vorliebe Krystallisirschalen mit Ausguss von 100—150 cm³ Inhalt oder auch eben so grosse halbkugelförmige Glasschalen. Soll die Elektrolyse in dcr Wärme vorgenommen werden, so stelle ich das Gefäss auf einen kleinen Dreifuss mit Asbestplatte und erhitze mit einem mikrochemischen Brenner.

Was die zur Bestimmung des Jods erforderliche elektromotorische Kraft anbetrifft, so genügt hiezu eine solche von 1 Volt. Besser geht aber die Bestimmung, wenn man eine Spannung von 1·9—2 Volt anwendet, also etwa den Strom, wie ihn eine Akkumulatorzelle liefert. Eine höhere Spannung anzuwenden, ist überflüssig und insoferne schädlich, als auch bei genügender Reduktion der Stromstärke das Jodsilber sich leicht von dcr Anode ablöst. Bei Fällungen aus warmer Lösung gebt man sicherer, wenn man nur mit 1·2—1·3 Volt Spannung arbeitet. Um

---

[1]) Diese Zeitschrift I. 8. 137.

[2]) Monatshefte für Chemie, XIV. 539.

bei Anwendung eines Akkumulators eine solche Spannung zu erzielen, schalte ich in den Stromkreis ein kleines galvanisches Element so ein, dass dessen Polarisationsstrom dem Akkumulatorstrome entgegenwirkt und so dessen Spannung reduziert. Ein derartiges Element besteht aus einer Kupfer- und einer Kohleplatte von 5 cm Breite und 10 cm Länge, welche in eine weinsäure-alkalische Kupferlösung (konzentrierte Fehling'sche Lösung) eintauchen[1]). Die Bindung des Jods durch die Silberanode geht, wie ich schon in meiner ersten Mitteilung erwähnte, am besten in alkalischer Lösung vor sich. Um einer Trübung der Flüssigkeit durch suspendiertes Jodsilber vorzubeugen, erwies sich ein Zusatz von weinsaurem Alkali notwendig. Ich habe inzwischen gefunden, dass der Zusatz des letzteren unterbleiben kann, wenn die Jodmenge keine zu geringe ist und wenn man keinen zu grossen Überschuss an Alkalihydroxyd anwendet. Am vorteilhaftesten erwies sich ein Zusatz von 6 cm^3 einer zehnprozentigen Natronlauge für 100 cm^3 Flüssigkeit. Sind nur geringe Jodmengen zu bestimmen (etwa unter 0·02 g), so ist der Zusatz von weinsaurem Alkali (Seignettesalz) unbedingt notwendig, damit die Flüssigkeit klar bleibt und das Jodsilber gut haftet.

Anwesenheit von Sulfaten, Nitraten, Acetaten und Oxalaten stört die Bestimmung des Jods nicht, dagegen dürfen Ammoniumsalze nicht vorhanden sein.

Ich habe eine Reihe von Versuchen angestellt, um das Verhalten der Silberanode bei der Elektrolyse einer halogenfreien, alkalischen Flüssigkeit festzustellen und fand, dass sich die Anode bei einer Spannung von 2 Volt allmälig mit einer dünnen, gut haftenden Schicht von Silbersuperoxyd überzieht; nach dem Waschen und Erhitzen der Elektrode bis zur Zersetzung des Superoxyds zeigte es sich, dass das Gewicht derselben sich nicht geändert hatte. Bei der Elektrolyse in der Wärme ist die Bildung von Silbersuperoxyd stärker als in der Kälte, aber eine Gewichtsänderung findet ebenfalls nicht statt. Fügt man zu der alkalischen Lösung 2—3 g Seignettesalz, so überzieht sich die Elektrode auch mit Silbersuperoxyd; gleichzeitig lösen sich aber Teilchen desselben ab, werden zu Silberoxyd reduziert und bewirken eine graubraune Trübung der Flüssigkeit. In einem Versuche betrug der Verlust der Anode nach 15 Stunden 0·0052 g. Auch bei Anwesenheit grösserer Mengen (etwa 3—4 g) von Sulfaten, Nitraten uud Acetaten überzieht sich die Elektrode mit Superoxyd, das in sehr geringer Menge die Flüssigkeit trübt.

Beträgt die Spannung nur 1·2—1·3 Volt, so überzieht sich die Anode auch in der Wärme nicht mit Superoxyd und die Flüssigkeit bleibt auch bei Anwesenheit von weinsaurem Alkali klar. Das Gewicht der Elektrode hatte auch nach sechsstündiger Dauer der Elektrolyse keine Änderung erfahren. Sind jedoch schwefelsaure, salpetersaure oder essigsaure Salze in der Lösung vorhanden, so ist auch bei 1·2—1·3 Volt Spannung in der Wärme eine starke Bildung von schön krystallinischem Silbersuperoxyd zu beobachten und der Gewichtsverlust der Elektrode beträgt nach fünfstündiger Dauer der Elektrolyse 0·0025 g.

Bezüglich der Behandlung der mit Jodsilber bedeckten Elektrode ist zu erwähnen, dass dieselbe nach beendigter Elektrolyse nach Stromunterbrechung aus der Flüssigkeit gehoben und mehrmals mit reinem Wasser[1]) abgespült wird, und zwar in der Weise, dass man das Wasser aus dem Blaserohr der Spritzflasche in langsamem Strahle in die Höhlung der uhrglasförmigen Elektrode einfliessen lässt, so dass es an den Rändern der letzteren überläuft; hierauf neigt man die Elektrode, damit alles Wasser abfliesst, erhitzt sie vorsichtig über einer kleinen Flamme, bis die Hauptmenge des anhängenden Wassers verdampft ist, bringt sie auf das Uhrglas, mit dem die Elektrode vor dem Versuche gewogen wurde und trocknet sie $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde im Luftbade bei 100 bis 110°. Hierauf hängt man die Elektrode (mittelst einer an einem Kupferdrahte befestigten Klemmschraube) in eine kleine, halbkugelförmige Eisenschale von 9 cm Durchmesser so auf, dass die Anode etwa 0·5 cm vom Boden der Schale entfernt ist, bedeckt letztere mit einem Uhrglase, welches in zwei gleiche halbkreisförmige Stücke entzweigesprengt wurde und erhitzt dieses kleine Luftbad mit einem dreifachen Bunsenbrenner, bis das Jodsilber eine hochrote Farbe angenommen hat oder bis es eben geschmolzen ist. In der Regel ist die Anode ausser mit Jodsilber auch mit einer geringen Menge von Silbersuperoxyd bedeckt, welches auf der Jodsilberschicht schwarze Punkte bildet (herrührend von Gasbläschen, welche an diesen Stellen die Bildung von Jodsilber verhinderten); in solchen Fällen genügt es, nur soweit zu erhitzen, bis die schwarzen Punkte weiss geworden sind. Ein längeres Erhitzen nach erfolgter Schmelzung des Jodsilbers ist zu ver-

[1]) Bei Anwendung verschiedener anderer Lösungen kann man mittelst eines solchen Elementes die elektromotorische Kraft von Akkumulatoren auf ein beliebiges Maass reduzieren.

[1]) Wurde die Elektrolyse in der Wärme vorgenommen, so muss die Anode auch mit heissem Wasser gewaschen werden.

meiden, da erstens Spuren desselben sich verflüchtigen könnten und zweitens, wenn die Menge desselben erheblich ist, die geschmolzene Masse abtropfen könnte. Sodann entfernt man die Flamme, lässt die Elektrode erst im Luftbade etwas abkühlen, bringt sie hierauf zwischen die zu ihr gehörenden Uhrgläser, lässt im Exsikkator erkalten und wägt. Eine Elektrode von 6 cm Durchmesser kann mehr als 0·5 g Jod aufnehmen.

Die Regenerierung einer mit Jodsilber bedeckten Elektrode bewerkstelligt man in der Weise, dass man sie als Kathode in verdünnte Natronlauge bringt und einen Strom von 2 Volt Spannung hindurchleitet; das bei der Reduktion erhaltene Silber ist schwammig und lässt sich leicht von der Elektrode abspülen; man reinigt dann letztere mit einer Bürste, putzt sie mit feinem Seesand blank und glüht sie aus. Einen geringeren Verlust an Silber erleidet man, wenn man nach Abspülung des schwammigen Silbers die Elektrode mit einem Tuche trocken reibt und dann ausglüht; im letzteren Falle erhält man die Elektrode nicht in blankem Zustande, sondern mit einer dünnen, nicht glänzenden und etwas rauhen Schichte Silber bedeckt.

Das Ende der Elektrolyse bei der Jodbestimmung kann man auf zweierlei Art erkennen; erstens dadurch, dass man einige Tropfen der Lösung herauspipettiert und nach dem Ansäuern entweder mit einem Nitrit und Schwefelkohlenstoff oder mit Silbernitrat auf Jod prüft, und zweitens dadurch, dass man die mit Jodsilber bedeckte Elektrode herausnimmt, durch eine frische, gewogene Elektrode ersetzt und diese nach Verlauf einer halben oder ganzen Stunde herausnimmt und feststellt, ob noch eine Gewichtszunahme stattgefunden hat.

Beim ersten Verfahren vermeidet man allerdings eine Auswechselung der Elektroden, dafür aber verliert man durch häufiges Probieren Teilchen der zu bestimmenden Substanz; zudem nimmt die schon mit Jodsilber bedeckte Elektrode die letzten Spuren von Jod nicht so leicht auf als eine frische Elektrode.

Das zweite Verfahren ist allerdings umständlicher, da man möglicherweise mehr als einmal die Elektroden auswechseln muss, dafür ist es aber genauer und zuverlässiger, da von der Flüssigkeit kein Tropfen verloren geht und die Analyse erst dann als beendigt angesehen wird, wenn eine Elektrode keine Gewichtszunahme mehr erfährt.

Diese beiden Arten, das Ende der Fällung zu erkennen, berücksichtigend, gebe ich in Folgendem zwei Verfahrungsweisen zur Bestimmung des Jods und führe anschliessend die Beleganalysen an.

Erstes Verfahren.

Die gewogene Menge des Jodids wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit 6, beziehungsweise 10 cm³ einer zehnprozentigen Natronlauge versetzt und auf 100, beziehungsweise 150 cm³ verdünnt. Die Anode aus Silber wurde so befestigt, dass sie etwa 0·5 cm vom Boden des Gefässes entfernt war und etwa 2 cm über dieselbe wurde die Kathode aus Kupfer angebracht. Die Elektrolyse wurde ohne Erwärmen mit einem Strom von 1·94—2·0 Volt Spannung vorgenommen. Bei Anwendung eines Tudor-Akkumulators von 25 cm Höhe und 18 cm Breite betrug hierbei die Stromstärke 0·03—0·07 Amp. Während der Elektrolyse wurde die Schale mit einem in zwei gleiche Teile gespaltenen Uhrglase bedeckt.

Das Ende der Ausfällung giebt sich daran zu erkennen, dass das auf der Anode gebildete, schon citronengelbe Jodsilber sich stellenweise bräunlichviolett färbt, worauf man die Flüssigkeit auf Jod prüft. Bei Anwesenheit von weinsauren, schwefelsauren, salpetersauren oder essigsauren Salzen muss man die Elektrolyse, sowie die Flüssigkeit jodfrei geworden ist, unterbrechen, da sonst Spuren von Silber an die Kathode geführt werden, oder eine leichte Trübung der Flüssigkeit eintritt.

Die Fällung lässt sich auch in der Wärme vornehmen, doch ist es nicht ratsam, während der ganzen Dauer der Elektrolyse zu erwärmen, da gegen Ende leicht eine geringe Trübung der Flüssigkeit eintritt. Das in der Wärme gebildete Jodsilber haftet sehr gut; die Jodsilberschicht ist häufig bei Anwesenheit grosser Jodmengen wellig oder blasig; diese Unebenheiten verschwinden aber bei vorsichtigem Trocknen vollständig, bei zu raschem Erhitzen springen Teile der Jodsilberschicht ab.

Zu den nachstehenden Beleganalysen wurde reines Jodkalium (berechnet 76·4 % Jod) angewendet.

Nr.	Angewandt KJ	Gefunden Jod		Berechnet Jod	Differenz
	g	g	%	g	g
1	0·1210	0·0922	76·198	0·09247	—0·00027
2	0·1782	0·1356	76·09	0·13614	—0·00054
3	0·2142	0·1640	76·56	0·16369	+0·00031
4	0·2147	0·1642	76·48	0·16407	+0·00013
5	0·2288	0·1746	76·31	0·17485	—0·00025
6	0·2415	0·1843	76·314	0·18455	—0·00025
7	0·2463	0·1883	76·45	0·18817	+0·00013
8	0·2622	0·2000	76·27	0·20037	—0·00037
9	0·2870	0·2190	76·306	0·21932	—0·00032
10	0·0332	0·0253	76·205	0·02536	—0·00006
11	0·0658	0·0502	76·29	0·05029	—0·00009
12	0·1128	0·0860	76·24	0·08620	—0·00020
13	0·3350	0·2557	76·32	0·25600	—0·00030

Die Analysen 1 bis inklusive 9 wurden unter Zusatz von 2—3 g Seignettesalz ausgeführt, die übrigen ohne dasselbe; Nr. 7 wurde in der Wärme elektrolysiert.

Zweites Verfahren.

Die gewogene Menge des Jodids wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit 6 cm^3 einer zehnprozentigen Natronlauge versetzt und auf 100 cm^3 verdünnt. Die Anode wurde unter der Kathode angebracht und die Hauptmenge des Jods wie bei dem erst beschriebenen Verfahren aus der kalten Flüssigkeit mit einem Strom von 2 Volt Spannung abgeschieden. Nach 4—5 Stunden wurden beide Elektroden aus der Flüssigkeit herausgenommen und über einer 150—170 cm^3 fassenden Schale mit destilliertem Wasser abgespült. Die mit Jodsilber bedeckte Elektrode wurde, wie oben beschrieben, getrocknet, im Luftbade erhitzt und nach dem Erkalten gewogen. Die noch immer jodhaltige Lösung wurde in das grössere Gefäss zu dem Waschwasser der Elektroden gegossen, mit 2—3 g Seignettesalz und noch 3 cm^3 obiger Natronlauge versetzt. Nun wurde eine frische Silberelektrode in die Flüssigkeit gebracht und etwa 2 cm über der Kathode befestigt, die Lösung auf 60—70° erwärmt und nun erst ein Strom von 1·2 bis 1·3 Volt Spannung hindurchgeleitet, um die geringe noch vorhandene Jodmenge an das Silber zu binden. Die Stromstärke betrug hiebei bei meinen Versuchen 0·01 bis 0·02 Amp. Nach 2 Stunden wurde wieder eine frische Elektrode in die Flüssigkeit gebracht und diese Operation nötigenfalls wiederholt, bis keine Gewichtszunahme mehr bemerkbar war. In der Regel fand dies schon bei der dritten Elektrode statt. Auch bei diesem Verfahren muss die Schale mit einem in zwei Teile gespaltenen Uhrglase bedeckt gehalten, ausserdem das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt werden.

Bei Anwesenheit von Sulfaten, Nitraten und Acetaten in grösserer Menge zeigt zumeist eine beginnende Trübung der Flüssigkeit das Ende der Elektrolyse an und darf man eine frische Elektrode nicht zu lange in der Flüssigkeit lassen, will man keinen Verlust an Silber erleiden, da, wie ich oben erwähnte, bei Abwesenheit von Jod eine starke Bildung von Silbersuperoxyd stattfindet.

Nr.	Angewandt KJ	Gefunden Jod		Berechnet Jod	Differenz
	g	g	%	g	g
14	0·0100	0·0077	77·0	0·00764	+0·00006
15	0·0100	0·0078	78·0	0·00764	+0·00016
16	0·0216	0·0167	77·3	0·01650	+0·00020
17	0·0697	0·0530	76·04	0·05325	—0·00025
18	0·1615	0·1231	76·22	0·12338	—0·00028
19	0·3125	0·2388	76·416	0·23881	—0·00001
20	0·3406	0·2597	76·247	0·26022	—0·00052
21	0·3917	0·2987	76·257	0·29926	—0·00056
22	0·6072	0·4638	76·383	0·46390	—0·00010
23	0·6812	0·5199	76·32	0·52043	—0·00053

24. In gleicher Weise wie im Jodkalium, wurde das Jod im roten Quecksilberjodid ermittelt; 0·6369 g HgJ_2 wurden in der Platinschale mit 3—4 g Seignettesalz, 8 cm^3 der zehnprozentigen Natronlauge und 120 cm^3 Wasser digeriert und, nach Einsetzung einer Silberanode, in der Wärme elektrolysiert, bis bei einer frischen Anode keine Gewichtszunahme bemerkbar war; das Quecksilber schied sich auf der Platinschale ab und wurde gleichzeitig bestimmt. Es wurden erhalten 0·3552 g = 55·770% Jod und 0·2809 g = 44·104% Quecksilber (berechnet 55·883% Jod und 44·117% Quecksilber).

25. Die Bestimmung des Jods im Bleijodid ergab bei Anwendung von 0·3622 g Bleijodid 0·1998 g = 55·16% Jod (berechnet 55·081% Jod). Das Blei schied sich als Metall auf der Platinschale ab.

Die Bestimmung des Jods in Jodaten kann in derselben Weise vorgenommen werden, wie bei Jodiden, jedoch ist es mir noch nicht gelungen, absolut genaue Resultate zu erhalten. Die Silberanode bedeckt sich bei Beginn der Elektrolyse mit viel Superoxyd, dann erst mit Jodsilber; von ersterem lösen sich leicht Teilchen ab, so dass die Lösung sich zumeist trübt und die Resultate zu niedrig ausfallen.

In Bälde hoffe ich auch, über die elektrolytische Bestimmung des Chlors und Broms berichten zu können, welche, nach Vorversuchen zu urteilen, weniger Schwierigkeiten bereiten dürfte, als die der Jodide.

Bd. 174.

MITTEILUNGEN ÜBER DIE WIRKSAMKEIT DER ELEKTROLYTISCHEN APPARATE.

Von *F. von Siegroth.*

In der Mai-Nummer des „Journal of the Society of Chemical Industry" finden wir einige Mitteilungen über die Wirksamkeit der elektrolytischen Apparate von Dr. Hurter, welche vor der Liverpooler Section der Gesellschaft vorgelesen wurden und welchen der Standpunkt des Verfassers und der Umstand, dass sie die Resultate von im Laboratorium der United Alkali Company gemachten Experimenten angaben, einen besonderen Wert verliehen. Der Verfasser führt nach „the Electrician" aus, dass „der kommerzielle Wert eines elektrolytischen Prozesses abhängt: 1) von den Kosten, bei welchen die elektrische Energie erzeugt werden kann und 2) von der Wirksamkeit der Apparate, welche zur Umwandlung der elektrischen Energie in kräftige chemische Energie dienen, d. h. von der elektrolytischen Zelle.

Der kommerzielle Wert eines elektrolytischen Prozesses hängt ferner von den ersten Kosten des Apparates, den Kosten seiner Unterhaltung, seiner Lebensdauer und endlich von dem Betrag der Handarbeit ab, welche zu den verschiedenen Umformungen der Energie nötig ist und zusammen den Prozess bildet." Es existiert daher eine grosse Schwierigkeit bei der Beurteilung von elektrolytischen Prozessen. Die ersten Kosten einer elektrolytischen Zelle können sehr gut bestimmt werden, aber die Kosten der Unterhaltung und die Lebensdauer sind meist sehr zweifelhaft.

Indem der Verfasser die verschiedenen Methoden der Bezeichnung der durch elektrolytische Fabrikations-Verfahren erhaltenen Resultate behandelt, zieht er es vor, den Ertrag per Kilowatt-Stunde oder vice versa die Anzahl der Kilowatt-Stunden zu bestimmen, welche per Kilogramm des zu fabrizierenden Artikels benutzt werden. Die in einer Zelle verzehrte Energie hängt bekanntlich von ihrer Konstruktion und der Polarisation und rückwirkenden elektromotorischen Kraft ab. Bei Bestimmung des Wertes eines Prozesses ist es daher notwendig, den verlangten Strom, die E. M. K. der Polarisation und den Zellenwiderstand zu kennen, und da es gegenwärtig keine bestimmten Daten giebt, wonach man die Faktoren berechnen kann, ist es unmöglich, genau die Wirkung eines gegebenen Prozesses in einer bestimmten Zelle vorherzusagen.

Der Verfasser hat seine sogen. „Stromwirkungen" zum Gegenstand besonderer Untersuchungen gemacht, deren Resultate später veröffentlicht werden sollen. Wenn die Produkte der Elektrolyse sofort entfernt werden können, würde das genaue elektrochemische Äquivalent stets erlangt werden. Dies ist bisher nicht erreicht worden, obgleich die Castner-Zelle, bei welcher die getrennte kaustische Soda ein Amalgam mit der beweglichen Quecksilber-Elektrode bildet, der nächste Versuch hierzu ist. Die theoretische Wichtigkeit der Wanderung der Jonen, welche durch Hittorf 1853—1859 untersucht wurde, wurde erst neuerdings anerkannt, während ihre technische Wichtigkeit jetzt erst bei uns aufdämmert; und doch sind diese Erscheinungen eine der Ursachen der geringen „Stromwirkung". Bei seinen Untersuchungen trennte Hittorf häufig seine Elektroden durch 4—5 Scheidewände, sodass nur die sofortige Entfernung der Produkte der Elektrolyse die Wanderung und den folgenden Verlust der Wirkung beseitigen kann. Ein anderer wichtiger Faktor ist die rückwirkende Kraft der Polarisation, welche nicht genau durch die thermochemischen Daten berechnet werden kann.

Schwere Irrtümer werden meist vermieden, wenn man nicht das, was in der Zelle stattfindet, sondern das, was mit den Produkten der Elektrolyse geschehen muss, betrachtet, um das benutzte Rohmaterial zu verbessern. Da diese Berechnungen niemals absolut sichere Resultate ergeben, ist es besser, die E. M. K. der Polarisation direkt zu messen, und zieht der Verfasser zu diesem Zweck folgende Methode vor:

Durch einen langen Trog geht zwischen 2 Elektroden ein elektrischer Strom hindurch. Zwischen diese Elektroden ist eine andere sehr kleine Hülfselektrode (die Lage ist gleichgültig) eingeschaltet, welche mit der Anode durch ein Voltmeter von 1000 Ohm Widerstand verbunden ist; das Instrument wird beobachtet und dann mit der Kathode in derselben Weise verbunden, indem man eine andere Ablesung vornimmt. Die Potential-Differenz zwischen den Zellenklemmen wird ebenfalls gemessen. Ist V_t die Anzahl der Volts zwischen den Zellenklemmen, V_a die Potential-Differenz zwischen der Hülfselektrode und der Anode, V_k die Potential-Differenz zwischen Hülfselektrode und Kathode, dann wird die E. M. K. der Polarisation für die Elektroden und Elektrolyten bei der Beobachtung gefunden:

$$e = V_p = V_t - (V_a + V_k).$$

Einige Beispiele dieser Messung werden beigegeben. In grossem Massstabe sind folgende Methoden anwendbar: 1) Der Normalstrom fliesst durch die zu untersuchende Zelle und nachdem letztere auf ihr Normalverhältnis gebracht ist, wird der Strom unterbrochen und sofort die E. M. K. mit dem Voltmeter gemessen. Bei dieser Methode wird der Wert von e gewöhnlich zu klein befunden. 2) Ströme von sehr verschiedener Stärke werden allmälig durch die Zelle gesandt und die Potential-Differenz an den Zellenklemmen bestimmt, wenn wir den Ausdruck $e = (V_1 A_2 - V_2 A_1)(A_2 - A_1)$ setzen.

Wenn möglich sind am besten zwei Beobachtungen anzustellen, eine mit einem schwächeren Strom als dem normalen und eine mit einem stärkeren. Die E. M. K. e wird nicht ganz konstant befunden, sondern wächst mit dem Strom. Letztere Methode hat den Vorteil, zu gestatten, den letzten der verlangten Faktoren, nämlich den Widerstand, zu berechnen. Obgleich die spezifischen Widerstände einiger Teile der Zelle bekannt sind, hängt noch so viel von der Konstruktionsform ab, dass es unmöglich ist, den Widerstand einer Zelle als ein Ganzes mit Sicherheit zu bestimmen, und dieses ist besonders mehr der Fall, wo Scheidewände angewandt sind. Der Widerstand einer Zelle ist hauptsächlich dem Widerstand des Elektrolyten und Diaphragmas angemessen, da der Widerstand der Metallteile meist zu vernachlässigen ist. Der Widerstand der Flüssigkeiten nimmt mit dem Steigen der Temperatur ab, und ist die Kohlrauschsche Methode zu ihrer Bestimmung am geeignetsten. Der Widerstand des Diaphragmas folgt keinem besonderen Gesetz.

Da bei vielen Prozessen die Kohle das einzige geeignete Material zur Konstruktion der Anoden ist, führt der Verfasser eine Anzahl von Experimenten mit Platten und Stäben aus, welche von verschiedenen Forschern mit der Absicht, ihren Widerstand und ihre Dauerhaftigkeit zu bestimmen, benutzt werden. Die Details der Experimente und die Resultate sind in Tabellenform angegeben, auf welche wir hiermit hinweisen; aber wir müssen konstatieren, dass die Kohlen von höchster Leistungsfähigkeit mehr Neigung zur Zersetzung zeigen, als wenn sie einer besonderen Hitze durch einen starken Strom ausgesetzt sind, oder sie widerstehen in einem elektrischen Schmelzofen der Zersetzung besser und ihre Leitungsfähigkeit wird vervollkommnet. In Betreff der Scheidewände bildet ihr Widerstand einen beträchtlichen, wenn nicht den grössten Teil des Gesamtwiderstandes der Zelle; aber je geringer der Widerstand des Materials, je weniger wirksam ist es zur Vermeidung der bereiten Zerstreuung der Flüssigkeiten. Tabellarische Resultate sind von Experimenten angegeben, welche mit Diaphragmen aus verschiedenem Holz versucht wurden, wenn sie in Flächen von $^1/_8$ oder $^1/_{16}$ Zoll Stärke benutzt wurden, aber der Widerstand wurde in jedem Fall zu hoch gefunden; z. B. würde eine Holzfläche von nur 0,006 Zoll zu verwenden sein, um den Widerstand eines Portland Cement-Diaphragmas von 0,375 Zoll Stärke herabzudrücken.

ÜBER DIE EINRICHTUNG ELEKTROCHEMISCHER LABORATORIEN.

Von *Dr. M. Krüger.*

2. Schalteinrichtungen und Leitungsanlagen.

Nachdem wir im vorhergehenden Abschnitt die Stromerzeugung behandelt, und für den Akkumulatorenbetrieb auch schon eine Reihe von Schaltungen kennen gelernt haben, ist es nun unsere Aufgabe zu zeigen, wie die in den Stromquellen verfügbare Energie den Bedürfnissen des Laboratoriums auf praktische und übersichtliche Weise zugeführt werden kann. Diesem Zwecke dienen nun spezielle Schalteinrichtungen und die Leitungsanlagen. Für die Anordnung derselben ist natürlich in erster Linie massgebend, welchen Umfang der Laboratoriumsbetrieb haben soll, welchen Zwecken die ganze Einrichtung gewidmet ist und zuletzt auch, welche Methoden für die Strommessung zu Grunde gelegt werden.

Im Allgemeinen haben die Schalteinrichtungen die Aufgabe, die Verbindung der Stromquellen mit den zu den Arbeitsplätzen führenden Leitungen in sicherer und jederzeit veränderbarer Weise zu bewerkstelligen. Daraus ergiebt sich, dass sowohl die Stromquellen als auch die Leitungen von bestimmenden Einfluss auf die Anordnung der Schalteinrichtungen sein werden. Ferner muss sich die Einschaltung resp. Aus- und Umschaltung bequem vornehmen lassen, es hat also die Schalteinrichtung z. B. an einer Wand ihren Platz zu finden. Natürlich kann es für ein richtiges Funktionieren derselben auch nicht gleichgiltig sein, wo dieselbe aufgestellt

ist. Man wird am besten hiezu ein besonderes Zimmer verwenden, in welchem sie vor den Dämpfen des Laboratoriums geschützt ist, und natürlich in diesem Zimmer zugleich die Messapparate etc. aufstellen, denen Säuredämpfe auch nicht zuträglich sind. Oft ist es erwünscht, die Schalteinrichtung zugleich mit Rücksicht auf vorzunehmende Strommessungen zu konstruieren, solche Fälle sollen aber erst im nächsten Kapitel eingehender besprochen werden.

Die Leitungen führen den Strom an die Verwendungsstelle. Je nach dem Zwecke, dem das Laboratorium dienen soll, wird man die Leitungen anlegen und zwar können wir 2 Haupttypen unterscheiden, deren jede ihre speziellen Vorzüge besitzt:

1. Jeder Platz erhält von der Schalteinrichtung aus seine besondere vollkommene Leitung.

2. Es wird an der Reihe der Arbeitsplätze eine Hauptleitung entlang geführt, von der aus zu den einzelnen Plätzen kurze Abzweigungen gehen.

Der erste Fall wird für Laboratorien zur Anwendung kommen, in denen eine möglichst vielseitige Thätigkeit entfaltet werden soll, zu welcher also alle möglichen Stromarten und Stromgrössen erforderlich sind, während sich der zweite Fall für Laboratorien empfiehlt, welche fortwährend gleichartige Arbeiten auszuführen haben, so z. B. quantitative Metallfällungen, bei denen also im Grossen und Ganzen ein und dieselbe Spannung notwendig ist.

In diesem letztern Fall der Leitungsanlage, der natürlich vom ökonomischen Standpunkte aus sich als besonders vorteilhaft darstellt, kann man von speziellen Schalteinrichtungen absehen und die Anordnung so wählen, wie es schon im vorigen Kapitel unter b) und d) (1. Fall) genügend erläutert und an dem Beispiel der Stolberger Anlage noch eingehend angegeben wurde.

Wenn es sich aber um ein Laboratorium für möglichst universellen Betrieb handelt, dann werden wir für jeden Platz eine eigene Leitung benötigen und wir müssen zu Schalteinrichtungen greifen, wenn anders der Betrieb sich bequem und ohne Störung abwickeln soll. Auch noch aus einem andern Grunde erweist sich diese Anordnung als die beste. Man ist ja nun allgemein zur Ansicht gekommen, dass bei elektrolytischen Versuchen die Angabe der Stromgrössen unbedingt erforderlich ist, wenn genaue und für andere Experimentatoren reproduzierbare Vorschriften ausgearbeitet werden sollen. Solche Messungen aber lassen sich am einfachsten ausführen, wenn die Leitung zu jedem Arbeitsplatz schon vom Schaltbrett aus geht. Darüber und überhaupt über die für die Strommessungen sich noch weiter als notwendig erweisenden Schaltungseinrichtungen kann erst im nächsten Kapitel: Messzimmer und Messungseinrichtungen das Nähere angegeben werden.

Wir wollen nun dazu übergehen, wie je nach den Bedürfnissen die Schaltungseinrichtungen gestaltet sein müssen, um ihren Zweck sicher zu erfüllen. Zuerst sei ein mit Elementen arbeitendes Laboratorium daraufhin betrachtet.

Bekanntlich ist bei Elementen die Strommenge, die sie ohne Beeinträchtigung ihrer Spannung und der Benützungsdauer zu liefern imstande sind, nur eine beschränkte, es wird also bei Versuchen, die eine etwas grössere Stromstärke benötigen, je eine besondere Batterie zusammenzustellen sein. In Fällen, wo überdies verschiedene Spannungen verlangt werden, ist dies natürlich erst recht nicht zu umgehen. Es ist also für eine Schalteinrichtung Sorge zu tragen, die es gestattet, die aufgestellte Batterie auf die gewünschte Leitung zu schalten. Zu diesem Zweck wird man z. B. neben dem Abzug, in dem die Elemente aufgestellt sind, eine Holzleiste anbringen, auf der eine Reihe von Klemmschrauben befestigt sind, die ihrerseits fest mit den zu den Arbeitsplätzen führenden Leitungen verbunden sind. (Fig. 1.) Damit die

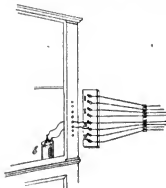


Fig. 1.

Einschaltung richtig erfolgen kann, sind je zwei Klemmen, die zu einer Leitung gehören, mit der Nummer des Arbeitsplatzes bezeichnet, zu dem die Leitung führt. Ausserdem ist es notwendig, um ein Verwechseln der Pole zu vermeiden, von den Klemmen die eine mit dem +-, die andere mit dem —-Zeichen zu versehen, wenn man nicht schon im Vorn-

herein für beide Polleitungen verschiedenfarbig umsponnene Drähte verwenden und für jeden Pol eine bestimmte Farbe festsetzen will. In die betreffenden Klemmen werden dann die Poldrähte der Batterie, welche durch in den Rahmen des Abzuges gebohrte Öffnungen geführt sind, fest eingeschraubt und zwar so, dass + auf + und — auf — zu stehen kommt. In der Figur 1 ist also das Bunsen-Element *E* auf den Platz III eingeschaltet, so dass dortselbst eine Spannung von etwa 1,8 Volt zur Verfügung steht.

Für Laboratorien, die den Betriebsstrom einer Reihe von Akkumulatoren entnehmen, ist eine derartig einfache Vorrichtung aus mancherlei Gründen unthunlich. Erstens gestatten die Akkumulatoren je nach ihrer Grösse die gleichzeitige Entnahme sehr bedeutender Strommengen, so dass es möglich ist, eine ganze Reihe von Versuchen, die der gleichen Spannung bedürfen, mit einer Akkumulatorenbatterie zu betreiben. Ferner wird man die Akkumulatoren, da sie einmal gefüllt, eine sehr lange Zeit ohne weitere Arbeit als das Wiederladen ihre Dienste verrichten, fest an einem geeigneten Platz aufstellen können. Aus diesen und noch einigen Gründen der Betriebsgleichmässigkeit erweist es sich als am zweckmässigsten, die Leitungen von den Akkumulatoren zu dem Schaltbrett fest und unveränderlich anzulegen. Da nun aber auch die Zuleitungen zu den Plätzen am besten ein für allemal fest an der Schalteinrichtung angebracht werden sollen, so ist diese letztere derartig zu konstruieren, dass die zur Verfügung stehenden Ströme jederzeit an allen möglichen Plätzen zur Einschaltung gebracht werden können. Dies wird am einfachsten und elegantesten durch den „Generaleinschalter" erreicht. Derselbe besitzt gewöhnlich die in Fig. 2. skizzierte Anordnung. Auf einer Holz- oder auch

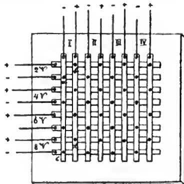


Fig. 2.

Marmor- etc. Tafel sind in wagrechter Richtung breite Messingschienen befestigt, an welchen die von den Akkumulatoren herführenden Stromzuleitungen befestigt sind. Etwas erhöht sind in senkrechter Richtung verlaufend gleiche Messingschienen, aber zur Stromableitung dienend, darüber gelegt, die die unterliegenden Schienen wiederholt kreuzen, jedoch von denselben durchweg isoliert sind, z. B. durch zwischengelegte Ebonitringe an den Kreuzungsstellen. Die Einschaltung auf die Arbeitsplätze wird wie ersichtlich dadurch erzielt, dass man die betreffenden Schienen mit einander in metallische Verbindung bringt. Zu diesem Behufe sind die obern und untern Schienen an den entsprechenden Kreuzungs-Stellen je mit einem Loch versehen, so dass ein eingesteckter Einschaltstöpsel die Verbindung herstellen kann. Es ist natürlich wichtig, einen guten und sicheren Kontakt herzustellen. Dies lässt sich z. B. dadurch erreichen, dass der Stöpsel an seinem untern Ende mit einem Schraubengewinde versehen wird, so dass er in die untenliegende Schiene eingeschraubt werden kann, bis er sich mit seiner Verbreiterung fest an die obere Schiene anpresst. Allerdings ist diese Art der Ein-

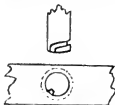


Fig. 3.



Fig. 4.

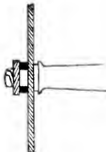


Fig. 5.

schaltung eine zeitraubende und umständliche, weshalb man am besten so verfährt, wie es Fig. 3—5 erkennen lassen. Der Stöpsel *S* hat an seinem untern Ende nur einen breiten Schraubengang, die untere Schiene eine ent-

sprechend geformte Nase, so dass durch einfaches Einstecken und etwa Viertelsdrehung des Stöpsels ein festes Anpressen der Schienen an denselben erzielt wird. Ist nun, um ein Beispiel anzuführen, ein solcher Stöpsel in *a*, ein zweiter in *b* (s. Fig. 2) eingesteckt, so ist ein Strom von 2 Volt auf den Platz I eingeschaltet. Durch Versetzen der Stöpsel dagegen auf *c* und *d* steht auf demselben Platze ein Strom von 8 Volt zur Verfügung. Ebenso ist es natürlich mit allen andern Plätzen und Stromquellen. Wird auf mehreren Plätzen die gleiche Spannung benötigt, so lässt sich dies ebenso einfach bewerkstelligen, indem man nur die verschiedenen Plätze mit derselben Stromzuleitung verbindet.

Der hier angegebene Generaleinschalter wird immer dann zur Verwendung kommen, wenn für jede Spannungsgrösse eine besondere Akkumulatorenbatterie aufgestellt wurde, oder wenn auch noch andere Stromerzeuger auf dem Schaltbrett angeschlossen werden. Hat man aber, wie im vorigen Kapitel des nähern ausgeführt wurde, zur Erzielung verschiedener Spannungen die Akkumulatorenbatterie in der Weise geschaltet, dass immer von der ersten Zelle ab die Stromteilung erfolgt, so lässt sich auch der Generaleinschalter entsprechend vereinfachen. Man kann dann den freien Pol der ersten Zelle mit der ersten Schiene verbinden, die man dann als o-Schiene bezeichnen mag, und braucht dann nur die bezüglichen Ableitungsdrähte der Zellen-

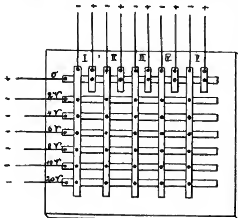


Fig. 6.

gruppen mit den weitern Stromzuleitungsschienen zu verbinden. (s. Fig 6.) Dadurch erspart man sowohl an Raum als an Material, denn anstatt 2n hat man nur mehr n+1 Schienen für n Variationen notwendig. Selbstredend wird man die senkrechten Schienen, die mit der o-Schiene zu verbinden sind, nicht länger als gerade notwendig machen. Eine Umschaltung von einer Spannung auf

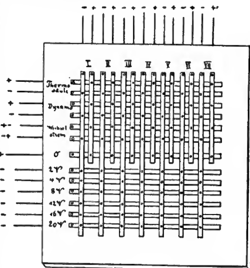


Fig. 7.

die andere lässt sich nach dieser als äusserst zweckmässig zu empfehlenden Einrichtung durch Versetzen nur eines einzigen Stöpsels erzielen. Nicht in letzter Linie ist die Übersichtlichkeit durch diese Anordnung ganz bedeutend erhöht.

Für den Fall, dass neben den Akkumulatoren auch noch andere Stromquellen an das Schaltbrett angeschlossen werden sollen z. B. die Gleichstrommaschine, eine Wechselstrommaschine etc. wird man die Kombination Fig. 7 wählen, die nach dem Vorherbesprochenen ohne weiters verständlich sein wird.

Beifügend sei noch erwähnt, dass eine falsche Verbindung mit Polverwechslung nicht möglich ist, wenn die Bohrungen der Schienen nur dort sich vorfinden, wo die Verbindung ausgeführt werden darf wie es auch die Fig. 2—7 andeuten. Aus diesem Grunde sei auch davor gewarnt, Kreuzungsstellen, die normaler Weise nicht verbunden werden dürfen, mit Stecklöchern zu versehen, denn bei elektrochemischen Versuchen ist es absolut notwendig, dass die Pole unveränderlich bekannt sein müssen, wenn nicht die Versuche verdorben werden sollen.

Noch bleibt uns der Fall zur Betrachtung

übrig, dass die Stromerzeugung für das Laboratorium durch eine Dynamomaschine allein geschieht. Hier können wir gleichfalls unterscheiden, ob gleichartige oder die verschiedensten Elektrolysen auszuführen sind. Bei der Ausführung von Versuchen, die wesentlich dieselbe Spannung erfordern, lässt sich der direkte Maschinenstrom ohne weiters verwenden, man hat blos dafür zu sorgen, dass die bestimmte Spannung erhalten bleibt. Auch hier wird man eine Hauptleitung an der Reihe der Arbeitsplätze entlang führen und dortselbst verzweigen. Soll jedoch der Maschinenstrom gleichzeitig die verschiedensten Elektrolysen auszuführen gestatten, so muss eine Einrichtung getroffen werden, welche eine Teilung der Stromspannung bewirkt. Dies kann geschehen durch den auch von Classen benützten Messingsiebwiderstand. Hier genügt es den einfachen Apparat anzugeben, wie ihn Classen für die Verwendung einer Batterie zu mehreren Elektrolysen konstruierte, da sein grosser Maschinensiebwiderstand zugleich Strommessvorrichtungen trägt, deren erst im nächsten Kapitel gedacht werden kann.

Dieser Messingsiebwiderstand besteht aus einem zickzackförmig aufgespannten Messingdrahtnetz von bestimmtem Widerstande, geeignet den grössten Teil des von der Maschine gelieferten Stromes aufzunehmen. Der Messingsiebwiderstand ist in eine Anzahl von Abteilungen geteilt, welche mit Schraubenklemmen in Verbindung stehen (Fig. 8). Wird nun der Maschinenstrom durch diese Vorrichtung geschickt, so erzeugt er an den Enden der einzelnen Abteilungen eine bestimmte Spannungsdifferenz, entsprechend dem Widerstand der Abteilung und der durchfliessenden Stromstärke, denn $e = i. w.$ Diese Spannungsdifferenz beträgt z. B. bei einer durch den in 20 Abteilungen geteilten Widerstand vernichteten Spannung von 10 Volt pro Abteilung $\frac{10}{20} = {}^1/_2$ Volt, so dass alle Spannungen von 0—10 Volt in Intervallen von ${}^1/_2$ Volt auftreten. Es ist nun am Widerstand die Einrichtung getroffen, dass das positive Ende desselben in Verbindung mit einer Anzahl Schraubenklemmen *k* steht, dann sind alle an den einzelnen Abteilungen befindlichen Klemmen *s* negative Polenden. Will man also eine Elektrolyse ausführen, so verbindet man die Anode mit irgend einem *k*, die Kathode dagegen mit dem betreffenden *s*, bei welchem die für den Versuch eben nötige Spannungsdifferenz auftritt. Der hiebei abzweigende Strom darf aber gegenüber dem im Hauptstromkreis zirkulierenden nur verhältnismässig gering sein, damit nicht die Spannungsverhältnisse der Klemmen *s* sich zu sehr ändern.

Es ist ersichtlich, dass eine solche Vorrichtung für die Erzeugung beliebiger Spannungsdifferenzen innerhalb der von einer Maschine erzeugten Spannungshöhe wohl geeignet ist. Dabei besitzt dieselbe neben der Möglichkeit eine grosse Reihe der verschiedensten Elektrolysen ausführen zu können einen gewissen Vorteil, indem bei der Elek-

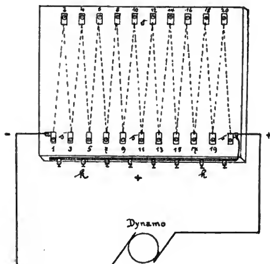


Fig. 8.

trolyse die Verwendung spezieller Rheostaten zur Herabminderung der Spannung nicht mehr nötig ist. Dagegen sind aber auch bedeutende Nachteile vorhanden, die nicht verschwiegen werden dürfen und die eine allgemeinere Anwendung ausschliessen. Wie schon gesagt, dürfen die Zweigströme nur verhältnismässig gering sein, so dass Elektrolysen mit grösserem Stromkonsum am besten nicht unter Verwendung eines solchen Widerstandes ausgeführt werden dürfen. Ferner ist die Stromverschwendung eine geradezu enorme. Classen giebt selbst an, dass von 60 Amp., die die Maschine liefert, 40 Amp. im Widerstand verbraucht werden und nur 20 Amp. zu den Elektrolysen zur Verfügung stehen, so dass $^2/_3$ der Kraft selbst bei voller Ausnützung verloren gehen. Anders ist es, wenn man Akkumulatoren verwendet. Für quantitative Metallfällungen reicht man mit 2 hintereinandergeschalteten Akkumulatorenzellen vollkommen aus. Allerdings hat man, um die Spannung entsprechend zu vermindern, für jeden Versuch einen eigenen Rheostaten aufzustellen, da aber selten mehr als 1 Volt zur Vernichtung gebracht werden muss, so hat man höchstens $^1/_4$ der vorhandenen Kraft eingebüsst. Dabei sind die von Akkumulatoren gelieferten Ströme besonders günstig für die Metallabscheidung, so dass gerade diese Art der Stromerzeugung zu Zwecken der Elektrolyse als die empfehlenswerteste erscheint.

Nicht unerwähnt wollen wir lassen, dass es in manchen Fällen angängig ist, die in der Maschine vorhandene höhere Spannung dadurch auszunützen, dass man die nötige Anzahl gleicher Elektrolysen in Hintereinanderschaltung ausführt. Da man hiebei jedoch für alle Versuche die gleiche Stromstärke erhält, so lässt sich ohne weiteres einsehen, dass für allgemeine Zwecke eine derartige Vorrichtung unzweckmässig resp. unbrauchbar ist.

Über die Leitungsanlagen möge noch folgendes mitgeteilt werden. Am besten werden die Leitungen offen verlegt, natürlich auf Porzellanisolatoren. Zweckmässig ist es, um die Drähte vor den Laboratoriumsgasen zu schützen, dieselben in gut umsponnenem Zustande zur Verwendung zu bringen. Zu Hauptleitungen sind natürlich Drähte von bedeutenderem Querschnitt zu nehmen, damit der Spannungsabfall kein zu grosser wird. Für die Einzelleitungen empfiehlt es sich, gleichfalls nicht unter einen bestimmten Querschnitt herabzugehen. Selbstverständlich müssen dieselben für die höchste vorkommende Stromstärke angepasst sein, man wird mit 20 Amp. wohl die äusserste Grenze bezeichnen können. Für Elektrolysen mit höheren Stromstärken ist es vorteilhafter, eigene Leitungen direkt von der Maschine etc. zu legen, und dazu spezielle Plätze resp. Räumlichkeiten einzurichten. So z. B. für elektrische Schmelzversuche, für elektrometallurgische, galvanoplastische etc. Arbeiten. Besonders für galvanoplastische Versuche wird man eine spezielle Leitung anlegen müssen, sobald dieselben im Grossen ausgeführt werden sollen, am zweckmässigsten ist es dann, eine blanke Doppelleitung an der Decke oder längs der Wand des betreffenden Raumes anzubringen, von welcher Leitung aus unter Verwendung entsprechend geformter Klemmschrauben leicht Zweigleitungen zu den Bädern erstellt werden können.

Unbedingt notwendig ist es, dass die Leitungsanlagen besonders im Hinblick auf Übersichtlichkeit allen Anforderungen genügen, damit bei etwa vorkommenden Betriebsunterbrechungen das Aufsuchen des Fehlers möglichst erleichtert wird und die Wiederherstellung sofort ausgeführt werden kann. Da es natürlich nicht unsere Aufgabe sein kann, auch die technische Seite der Leitungslegung zu behandeln, so mögen diese kurzen Hinweise genügen. Über die zu Messungs- und andern Zwecken erforderlichen Anordnungen der Leitungsanlagen kann erst im nächsten Kapitel weiteres berichtet werden.

ELEKTRISCHE SCHMELZÖFEN DER DEUTSCEHN GOLD- UND SILBER-SCHEIDE-ANSTALT VORM. ROESSLER.

Elektrischer Versuch-Schmelzofen.

Zur Ausführung der verschiedenartigsten Schmelzoperationen in kleinerem Massstabe eignet sich vorliegende Form des elektrischen Ofens, weil man, das Auge mit dunkeln Gläsern bewaffnet, den Vorgang in seinem ganzen Verlauf beobachten kann.

Der Ofen besteht aus einem in Eisen gefassten Thonmantel. In seinem Boden hat dieser ein Loch, in dem der feuerfeste Block *b* durch die Stellschraube *c* auf und ab bewegt

werden kann. Der Block *b* trägt den kleinen Tiegel, der je nach der auszuführenden Operation aus Kohle, Kalk, Magnesit etc. geformt sein mag. In den Tiegel hinein ragen die beiden Kohlenelektroden *a* und a^1, denen bei den Klemmen *e* und e^1 der Strom zugeführt wird. Auf die herausragenden Kohlenenden sind Holzhandhaben aufgesetzt, um den Abstand der Kohlenspitzen, und damit die Länge des Bogens, von Hand regulieren zu können. Vermittels eines kräftigen

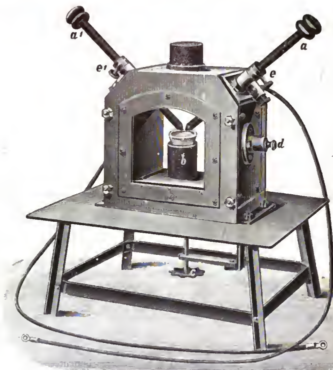


Fig. 9.

Magneten kann man dem Lichtbogen jeden gewünschten Weg vorschreiben. Vorn und hinten wird der Ofenraum durch Glimmerplatten begrenzt, durch welche man in das Ofeninnere hineinsehen und den Vorgang beobachten kann.

Elektrischer Schmelzofen für kontinuierlichen Betrieb.

Der vorstehende elektrische Schmelzofen kann zu den verschiedenartigsten Zwecken Verwendung finden: zum Schmelzen strengflüssiger Metalle, zur Reduktion schwer reduzierbarer Oxyde, zur Darstellung von Metall-Carbiden etc.

Je nach dem beabsichtigten Zweck besteht der Tiegel *A* aus Kohle oder aus Sinter-Magnesit. Im ersteren Fall ist der Tiegel zugleich negative Elektrode, und das negative Kabel wird bei *F* eingespannt. Besteht der Tiegel aus nicht leitendem Material, so findet die Stromzuführung durch ein Loch im Tiegelboden mittelst eines Kohlenstiftes statt. Die positive Kohle *B* kann vermittelst der Stellschraube *D* gehoben und gesenkt werden, je nach Bedarf und je nach der zur Verfügung stehenden Stromquelle. Die Klemmschraube *E* dient zur Befestigung des positiven Kabels.

Durch Fülltrichter *C* kann, wenn pulverförmiges Material im Ofen verarbeitet werden soll, das Rohmaterial stets nachgefüllt werden — zur Darstellung von Calciumcarbid z. B. das Gemisch von Kalk und Kohle — und

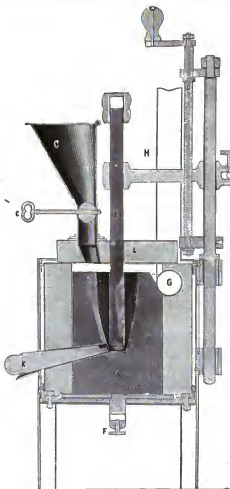


Fig. 10.

durch die Abstichöffnung am Boden des Tiegels kann die Schmelze abgelassen werden. Entwickeln sich während des Prozesses Gase, so entweichen dieselben durch das Abzugsrohr *G* und *H*.

Der Ofen kann für Ströme von 100 Amp. bis zu 300 Amp. Verwendung finden, kann aber auch für stärkere Ströme eingeriehtet werden.

REFERATE.

Die E. M. K. einiger Normalelemente. Limb. (Compt. rend. 1895. 121. 199.)

Es ergaben sich bei 0°C folgende Resultate:

Latimer Clark	1,4535 abs. Volt.
Gouy	1,3928 abs. Volt.
Daniell, Type Fleming . . .	1,0943 abs. Volt.

Das Clark-Element hatte die gebräuchliche H Form. Die Röhren sind mit Siegellack verschlossen. In der einen derselben befindet sich über dem Quecksilber eine dicke Schicht reinen Quecksilbersulfates, in der andenren chemisch reines Zink, welches sich am Quecksilber amal-

gamiert. Ausserdem enthalten beide Röhren Krystalle aus reinem Zinksulfat, sowie eine gesättigte Lösung dieses Salzes.

Das Gouy-Element wurde genau nach den Angaben des Erfinders aufgebaut.[1])

Das Fleming'sche Element enthielt eine Lösung reinen Zinksulfates, vom spez. Gew. 1,400 bei 16°, in diese taucht amalgamiertes reines Zink: in eine Lösung von Kupfersulfat (spez. Gew. 1,100) taucht ein Kupferdraht, der kurz vor dem Versuche mit einer Schicht elektrolytischen Kupfers bedeckt wurde.

Während das Fleming'sche Element, um es vor Licht zu schützen, im Dunkeln aufgestellt wurde, wurden die beiden andern schwarz gefirnisst.

Bezüglich der Handhabung der Elemente ist zu bemerken, dass das Gouy-Element sehr kräftig ist; bei Schwankungen infolge falscher Behandlung genügen einige Minuten Kurzschluss, um ihm innerhalb einiger Stunden seinen ersten Wert wieder erlangen zu lassen. Während der Temperaturkoeffizient dieses Elementes gering ist, ist der des Clark-Elementes ein beträchtlicher; bei richtiger Zusammensetzung ist es aber trotzdem vollkommen konstant.

Das Fleming'sche Element muss vor jedem Versuche entleert, neu gefüllt und der Kupferstab mit einer elektrolytischen Kupferschicht beschickt werden. Ausserdem steigt die E. M. K. desselben infolge schwacher Oxydation des Kupfers um etwa 1% pro Stunde S.

Jod-Voltameter. Herroun. (Electrical Review 1895. 36. 680.)

Bei Silber- und Kupfervoltametern ist es bekanntlich nötig, die Elektroden zu wägen. Um dieses zu umgehen, benutzt Verf. eine Lösung von Jodzink. Diese wird durch den Strom zersetzt und die ausgeschiedene Jodmenge mit einer Natriumhyposulfidlösung titriert. Der Apparat besteht aus einem engen hohen Zylinder; die auf dem Boden desselben befindliche, in eine Glasröhre eingeschmolzene Anode besteht aus einem Platinbleche, die Kathode aus einem amalgamierten Zinkstabe, der um das Ablösen von Metallteilen zu verhindern, mit Papier eingehüllt ist. Statt des Zylinders kann man auch ein U förmiges Rohr benutzen, in dessen Schenkeln sich Anode und Kathode befinden. Das Jod sammelt sich an der Anode an. Zur Messung wird nach Stromunterbrechung die Kathode herausgenommen, die Flüssigkeit umgerührt und titriert. Die Titrationsflüssigkeit enthält 12,8375 gr. krystallisiertes Natriumhyposulfit in 1 Liter Wasser; es entspricht 1 ccm derselben der durch 5 Coulumb ausgeschiedene Jodmenge. Die Jodzinklösung ist 10 bis 15 prozentig und haltbar, wenn derselben einige Stückchen Zink zugesetzt werden. Das Voltameter selbst ist nur für schwache Ströme zu verwenden; die Stromstärke darf bei 9 qcm Elektrodenoberfläche 0,1 Ampère nicht übersteigen. B.

Neue Fortschritte in der Aluminiumfabrikation. (L'Electricien 1895. 249. 224.)

Schon vor längerer Zeit hat man erkannt, dass das Aluminiumsulfid leichter zu reduzieren ist, als die Thonerde. Bucherer hat gezeigt dass die Umwandlung desselben in Metall einen weniger grossen Energieaufwand erfordert und dass der Schwefel wieder gewonnen werden kann.

Unglücklicherweise ist die Herstellung dieses Sulfides sehr schwierig und hat sich noch nicht zu einem Industriezweige aufgeschwungen. Man erhält es, indem man Schwefeldämpfe bei höherer Temperatur über ein Gemisch von Kohle und Thonerde streichen lässt.

M. Gouy schlägt vor, Aluminiumsulfid in der Weise herzustellen, dass man Natriumaluminiumchlorid durch geschmolzenes Schwefelnatrium zersetzt; es entsteht Aluminiumsulfid und Chlornatrium.

M. Jaennigen stellt Natriumaluminiumsulfid aus Thonerde dar, indem er dieselbe mit Soda in einem Strome von Schwefelkohlenstoffdampf erhitzt.

$$Al_2 O_3 + 4 Na_2 CO_3 + 3 CS_2 = Na_2 Al_2 S_6 + 6 CO_2.$$

Die Reduktion dieses Sulfides kann ebenso, wie die der Thonerde oder der Halogensalze durch Elektrolyse oder durch ein anderes Metall erfolgen. F.

Elektrolytische Kupferbestimmung. Kupferprobe am Obernsee). Heath. (Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1895. 27. 236.)

Die Abwesenheit von schädlichen Verunreinigungen vereinfacht diese Probe für gediegenes Kupfer sehr; sie ist schnell auszuführen und sehr genau, und nicht allein für raffiniertes Kupfer, sondern auch für die verschiedenen Zwischenprodukte geeignet; dann kann man an einem Tage eine grosse Menge Proben machen.

Die nachfolgende Methode ist für Amalgamierprodukte erfunden worden, kann aber auch für raffiniertes Kupfer angewandt werden, wenn man mehr Salpetersäure und einen geringen Überschuss an Schwefelsäure nimmt. Man wägt 1—2,5 grains fein geriebenes Probegut in ein Becherglas, mischt es mit dem Wasser, um ein Spritzen zu vermeiden, fügt 6 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) hinzu, bedeckt das Glas und kocht ungefähr drei Minuten, bis die roten Dämpfe verschwunden sind. Während des Kochens spült man durch Schwenken an den Wänden des Glases haftende Teilchen ab. Reiches Material erfordert eine gelinde Hitze längere Zeit hindurch. Dann fügt man 60 ccm Wasser und Ammoniak tropfenweise hinzu, indem man schnell umrührt, bis das Eisen eben niedergeschlagen ist, dann Schwefelsäure, bis der Niederschlag sich wieder gelöst hat und schliesslich 25—40 Tropfen im Überschuss, je nach der vorhandenen Menge Eisen und Titanoxyd. Nun verdünnt man auf ungefähr 125 ccm, hängt die Elektroden ein und verbindet sie mit der Elektrizitätsquelle. Nach dem Füllen werden die Elektroden in ein Glas mit Wasser gebracht und mit einem Wasserstrahl und Alkohol ausgewaschen. Der Prozess ist beendet, wenn 1 ccm der Lösung, in die Höhlung eines Porzellanschälchens getropft, mit Schwefelwasserstoffwasser keine braune Färbung zeigt. 0,000005 Kupfer in einem Kubikcentimeter der Lösung zeigt eine deutlich braune Färbung an. B.

[1]) Compt. rend. 16. März 1887.

Über die elektrische Erhitzung einer metallischen Elektrode in einem Elektrolyten. M. X. Gosselin. (L'Electricien. 1895. 247. 186.)

Man nimmt ein mit einer leitenden Flüssigkeit gefülltes Gefäss und taucht in die Flüssigkeit eine Elektrode mit grosser Oberfläche, welche man mit einem Pole einer Elektrizitätsquelle verbindet, während man den anderen Pol dieser Quelle mit einem Metallstabe in leitende Verbindung setzt. Stellt man durch Eintauchen des Stabes in die Flüssigkeit Kurzschluss her, so zeigt sich an der Berührungsstelle zwischen der Flüssigkeit und dem Stabe ein Erhitzungsphänomen.

Dieses Phänomen ist bekannt und wurde von Lagrange und Hoho[1]) sowie Burton[2]) praktisch ausgebildet. Verf. weist nun darauf hin, dass bereits 1878 Planté in Bezug auf elektrolytische Erhitzung der Metalle einen Fundamentalversuch gemacht hat.[3]) Er schreibt:

„Verbindet man eine Sekundärbatterie von 200 Plattenpaaren mit einem Voltameter, das angesäuertes Wasser oder Salzwasser enthält, derartig, das zuerst der positive Draht eingetaucht wird, so veranlasst die Annäherung des negativen Drahtes bis zur Berührung mit der Flüssigkeit dessen Schmelzung oder Verflüchtigung unter einer Art Explosiverscheinung und einer je nach der Natur des die negative Elektrode bildenden Metalles verschieden gefärbten Flamme."

„Vermindert man die Säuremenge in der Flüssigkeit des Voltameters, um die vollständige Schmelzung des Metalles zu verhindern, so entsteht eine Serie von Funken unter knisterndem Geräusche und diese Funkenbildung kann unter allmählicher Verminderung ihrer Intensität mehrere Minuten lang anhalten."

Planté kam zu diesen Resultaten bei Untersuchungen über die atmosphärische Elektrizität und insbesondere über den Kugelblitz.

Verf. wiederholte diesen Versuch und erhielt hinreichend zufriedenstellende Resultate bei Anwendung eines Eisenstabes von 12 mm Durchmesser und einer Potentialdifferenz von ungefähr 250 Volts. Die Stromstärke betrug ungefähr 25 bis 30 Ampère. Das leitende Bad bestand aus einer gesättigten Lösung von Soda. Angesäuerte Bäder bieten den Vorteil einer grösseren Leitfähigkeit, haben aber den Nachteil, sehr unangenehme Dämpfe zu verbreiten. F.

Konstruktion des Trockenelementes „Stern". R. Jahr. (El. Rdsch. 1895. 22. 202.)

Die Depolarisation wird in diesem Elemente in der bekannten Weise durch Braunstein bewirkt.

Um dem Braunstein, der möglichst sauerstoffreich sein muss, die für Depolarisation günstigste Anordnung zu geben, wurde die Elektrode sternförmig mit beliebiger Strahlenzahl ausgebildet, sodass sich durch Umwickeln mit Filz oder dergl. aussen auf derselben Hohlräume zur Aufnahme des Braunsteins bildeten. Diese Strahlen sichern ausserdem der Kohle eine sehr grosse Oberfläche zur Verminderung des inneren Widerstandes. Die Skizzen Fig. 11—13 zeigen Kohlen für 3- und 4eckige, sowie für runde Zinkgefässe.

Figur 14 zeigt die Konstruktion eines 4eckigen Elementes im senkrechten Schnitt. *Ko* ist die Kohle,

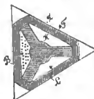


Fig. 11.

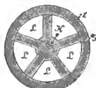


Fig. 12.

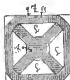


Fig. 13.

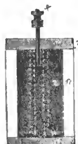


Fig. 14.

K die in diese bestens gegen die chemische Einwirkung des Elektrolyten geschützte Klemme, F_1 die obere, F_2 die untere Isolierschicht, *Fl* der um die Kohle gewickelte Mantel aus Filz, zugleich Feuchtigkeitsträger. Nach Fertigstellung der Kohle (Füllen mit Braunstein) wird der gesamte innere Körper in die Zinkelektrode geschoben und ein Zinkdeckel, natürlich unter sorgfältigster Isolierung der Klemme, luftdicht aufgelöst, denn der Sauerstoff der atmosphärischen Luft zerstört das Zink oft mehr als der Strom.

Elektrolytische Schmiede. (The Electrician. 1895. 901. 540).

Eine nach dem zuerst von Lagrange u. Hoho[1]) angegebenen Prinzipe gebaute elektrische Schmiede wurde vor kurzem bei einem Schmiede an den Niagara-Fällen in Betrieb gesetzt. Die Erhitzung eines Hufeisens auf Kohlenfeuer mit Kohlen in der Preislage von 1 £ per Tonne stellt sich auf 5,58 Cents, mit dem elektrischen Ofen bei einem Elektrizitätspreise von 15 Cents pro Einheit auf 2,32 Cent. Die Zeitersparnis ist eine bedeutende.

Die Schmiede besteht aus einem rechteckigen Holzgefäss mit Kontrollvorrichtungen und Vorrichtungen zum Höher- und Tieferstellen der Flüssigkeitsoberfläche. Der positive Draht ist mit einer am Rande des Gefässes aufgehängte Bleiplatte verbunden, der negative führt zu drei Arbeitsunterlagen; zwei von diesen dienen zum Erhitzen von Werkstücken, welche mit Zangen gehalten werden, die dritte zum Erhitzen langer Eisenstangen etc. Die Flüssigkeit besteht aus 10 Pfund gewöhnlicher Soda, und $1\frac{1}{2}$ Pfund Borax in 45 Gallonen Wasser. Der glühende Wasserstoff hat die Farbe des Natriumdampfes, woraus hervorgeht, dass ein Theil der Komponenten des Elektrolyten allmählig verbraucht wird. Der Ersatz derselben kostet etwa 10 Cents pro Monat. β.

[1]) Siehe diese Ztschr. I. 77 u. 84.

[2]) Siehe diese Ztschr. II. 89.

[3]) Recherches sur l'électricité 1883. 142.

[1]) Siehe diese Ztschr. I. 77 u. 84

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Kessel zur Herstellung eines Alkali- oder Erdalkali-Metalles mit Blei oder Zinn auf dem Wege der feuerflüssigen Elektrolyse. Claude Theodore James Vautin in London. D. R. P. 81710.

Die Erfindung betrifft die Herstellung der Legierung eines Alkali-Metalles oder eines Metalles der alkalischen Erden mit Blei oder Zinn im Wege der feuerflüssigen Elektrolyse [1]). Die beifolgenden Zeichnungen veranschaulichen die hierfür bestimmten Einrichtungen.

B ist der Kessel, in dessen unterem Teil sich ein Bad von Blei oder Zinn als Kathode und über diesem das geschmolzene Salz (am zweckmässigsten ein Chlorid) eines Alkali-Metalles oder eines Metalles der alkalischen Erden als Elektrolyt befindet.

H ist der als Anode dienende Kohlenstab, umgeben von einem feuerfesten Rohr *K*, das die gasförmigen Zersetzungsprodukte der Elektrolyse abführt.

Die Neuerungen bestehen in folgendem:

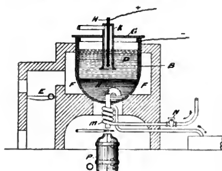


Fig. 15.

Das in den Boden des Kessels *B* eingeführte, oben syphonartig umgebogene Ablassrohr *L* ist ausserhalb des Kessels von spiralförmigen Windungen eines Rohres *M* umgeben, welches von einer Kühlflüssigkeit durchströmt wird, deren Zufluss durch einen Hahn *N* geregelt werden kann.

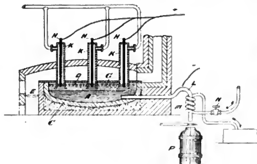


Fig. 16.

Ist der Stromkreis geschlossen, so scheidet sich aus dem Elektrolyten das Metall aus und legiert sich mit dem als Kathode dienenden Blei oder Zinn. Ist nun durch Schliessung des Hahnes *N* der Eintritt der Kühlflüssigkeit in das Schlangenrohr *M* abgesperrt, so wird die Legierung aus dem Kessel *B* ungehindert abfliessen, bis auf den Rest, der sich unterhalb der Mündung des Ablassrohres befindet. Wird jedoch der Hahn mehr und mehr geöffnet, so lässt die Abkühlung, die dadurch das Rohr *L* erleidet, die Metallflüssigkeit in ihm mehr und mehr erstarren, sodass der Abfluss aus dem Kessel *B* sich verzögert und schliesslich ganz aufhört, sobald die Metallflüssigkeit im äusseren Teile des Rohres *L* vollständig erstarrt ist.

Die aus dem Kessel *B* ausfliessende Legierung kann von einer Form *P* aufgefangen werden, welche die Gestalt einer vertikal getheilten, durch Reifen und Keile zusammengehaltenen Flasche hat, die zum Schutze der

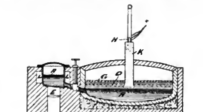


Fig. 17.

Legierung gegen Oxydation nur mittels der kleinen Mündung ihres Halses mit der Aussenluft kommuniziert. Als weiteres Mittel gegen Oxydation kann der Strahl eines neutralen oder reduzierenden Gases dienen, der zwischen der unteren Oeffnung des Ablassrohres *L* und der Mündung der Flasche *P* hindurchgeleitet wird.

Fig. 16 und 17 zeigen den bei grösseren Anlagen an die Stelle des Kessels *B* tretenden Flammofenherd *C*, ausgerüstet mit einer grösseren Anzahl Anoden und in Verbindung mit einem Kessel *H* mit Rost *E*, um das als Kathode zur Verwendung kommende Blei oder Zinn zu schmelzen. Eine den Herd *C* bedeckende Platte *G* dient zum Schutz des Elektrolyten gegen Verflüchtigen.

Elektrolyse von Salzen unter Anwendung von Filterelektroden. Paul Léon Hulin in Modane (Savoyen). D. R. P. 81893.

Das den Gegenstand vorliegender Erfindung bildende elektrolytische Verfahren hat den Zweck, die Hauptschwierigkeit zu beseitigen, welche sich bei der Zersetzung von Elektrolyten zeigt, die ein oder mehrere flüssige oder lösliche Produkte liefern. Diese hierbei auftretenden Hauptschwierigkeiten können ihren gemeinsamen Grund in der Vermischung der Jonen mit dem Elektrolyt haben. Diese Vermischung oder Verteilung der flüssigen Jonen behindert ihre Abscheidung, verkleinert und hindert die Nutzwirkung des elektrischen Stromes und kann die verschiedensten Störungen verursachen.

Um solche Unzuträglichkeiten zu vermeiden, entfernt man die Jonen unmittelbar und genau in dem Augenblick ihres Entstehens.

Dies geschieht nach vorliegender Erfindung durch Anwendung poröser einheitlicher Elektroden, welche gleichzeitig die Elektrizität leiten und filtrierend wirken und nur auf einer Seite mit dem Elektrolyt in Berührung stehen. Die auf dieser Seite entstehenden Jonen treten alsdann unmittelbar durch den Elektrodenkörper selbst hindurch auf die dem Elektrolyt entgegengesetzte Seite, wo sie in einer Kammer gesammelt und einfach abgelassen werden können. Dieses kann man durch Druck auf der Elektrolytseite oder, was auf dasselbe

[1]) Vergl. Industries and Iron, Bd. 1, Jahrgang 1894, Seite 386.

herauskommt, durch einen Unterdruck auf der entgegengesetzten Seite befördern; der Druck wird natürlich so geregelt, dass die Schnelligkeit der Filtration mit derjenigen der elektrolytischen Wirknng im Einklang steht.

Solche porösen, einheitlichen Elektroden, welche gleichzeitig elektrisitätsleitend nnd filtrierend wirken, können zutreffend als „Filterelektroden" bezeichnet werden. Dementsprechend kann man auch mit „Elektrolytofiltration" das elektrolytische Verfahren bezeichnen, bei welchem eine oder mehrere Filtereletroden die flüssigen Jonen von dem ebenfalls flüssigen Elektrolyt trennen.

Als aktive Seite der Elektrode soll die mit dem Elektrolyt in Berührung stehende, als inaktive die entgegengesetzte Seite bezeichnet werden.

Die Filterelektroden können aus verschiedenen Materialien gebildet werden, vorausgesetzt, dass dieselben entsprechend ihrer Bestimmung zu wirken im Stande sind. Am häufigsten wird für vorliegende Erfindnng poröse Kohle angewendet, ein in der Industrie bekanntes Material, welches für Elektroden bereits von Kröber angewendet ist,[1]) um einen besonderen durch eine absorptionsfähige Masse unbeweglich gemachten bezw. festgehaltenen Elektrolyt zu begrenzen, und um den während des Ladens des betreffenden Akkumulators erzeugten Gasen Durchgang zu gestatten.

Für vorliegende Erfindung verwendet man sehr vorteilhaft schwammähnliches Metall oder auch die verschiedensten agglomerierten Massen zur Bildung der

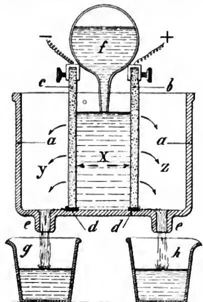


Fig. 18.

Filterelektroden. Diese Agglomerate und schwammigen Metalle können in einem Gitterwerk oder sonst geeigneten Träger (z. B. nach Art eines Trägers für eine negative Akkumulatorelektrode) gehalten werden.

Die Anordnung der Filterelektroden zu industriellen Apparaten („Elektrolytofiltern") kann in sehr verschiedener Weise getroffen werden.

[1]) Akkumulator in Form eines Gaselements. D. R. P. 71676.

Auf beistehender Zeichnung sind lediglich als Beispiel und zur Erläuterung der Erfindung einzelne Apparate mit Bezug auf ihre wesentlichen Teile (Filterelektrode *b c*, Elektrolysierungskammer *x*, Ableitungskammer *y z*, Nieveaubehälter *f*, Ablässe *e* für die Jonen) veranschaulicht.

Es ist einleuchtend, dass nach dem jeweiligen Erfordernis und Fall man entweder zwei Filterelektroden oder eine Filterelektrode und eine gewöhnliche Elektrode benutzen kann.

Durch die Fig. 18 und 19 ist im senkrechten Schnitt und in oberer Ansicht ein Beispiel eines derartigen Apparates veranschaulicht.

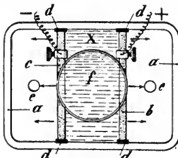


Fig. 19.

Ein rechteckiges Gefäss *a* aus isolierender Masse ist durch zwei einander zugekehrte und parallele Platten *b c* aus leitender, poröser Kohle mit Hülfe von Dichtungen *d* an Seitenwänden und Boden in drei Kammern *y x z* geteilt. Die beiden äusseren (Ableitungs-) Kammern *y z* sind an dem Boden mit Auslässen *e e* ausgestattet, welche die Jonen nach Auffangbehältern *g h* führen. Die mittlere (Elektrolysierungs-) Kammer *x* wird aus einem Niveaubehälter *f* gespeist, durch welchen der Flüssigkeitsstand in dieser Kammer gleich hoch gehalten wird.

Aus diesen Figuren lässt sich auch von selbst das Verfahren der vorliegenden Erfindung und die Thätigkeit der Filterelektrode verstehen. Während der Elektrolyse treten an der aktiven Seite der Filterelektrode die Jonen auf und bilden bei der unmittelbaren Berührung eine flüssige Schicht, welche unter der Wirkung des hydrostatischen Druckes in den Elektrodenkörper eintritt. Dies geschieht ununterbrochen, wie die Elektrolyse; es bilden sich immer weiter parallel vordringende, durch die Berührung mit der Elektrode in Jonen umgewandelte Schichten, welche Umwandlung durch das Ein- und Durchdringen in und durch die Filterelektroden infolge der dadurch bewirkten innigen Berührung der einzelnen Elektrolytteilchen mit dem Elektrodenkörper vervollständigt wird, und es gelangen schliesslich elektrolytfreie Jonen in die auf der anderen Seite der Filterelektrode befindliche Entleerungskammer. Bei diesem Verfahren findet also die Elektrolyse allerdings unmittelbar vor der Filtration statt, bildet mit derselben aber ein Ganzes, weil die Filterelektrode beide Thätigkeiten bewirkt.

Alle anderen Apparate arbeiten nach demselben Grundsatz.

Fig. 20 stellt einen Filterelektrodenapparat mit geschlossenen Kammern dar, bei welchem mit einem viel grösseren Druck als bei den vorher gekennzeichneten Beispielen gearbeitet werden kann. Die Elektrolysierungskammer *x* wird durch einen an die Elektroden dicht angefügten Rahmen a^1 gebildet. Die Entleerungskammern *y z* sind zwei Behälter, welche durch geeignete Organe und durch Dichtungen *d* angefügt sind; sie

bilden so zwei geschlossene Kammern, welche beständig mit flüssigen Jonen angefüllt sind und eine gleichmässige Filtration sichern. Es ist selbstverständlich, dass diese Einrichtung mit einer Filterelektrode und einer gewöhnlichen Elektrode zusammengesetzt sein und in diesem Falle eine einzige Entleerungskammer besitzen kann. Auch kann die Elektrolysierungskammer aus zwei Rahmen a^1 gebildet werden, zwischen welchen ein Diaphragma eingeschaltet ist. Indem man eins an das andere dieser Apparatenteile anfügt, gelangt man ganz natürlich zur Bildung eines filterpressenartigen Gruppenapparates und zur Anordnung von Sammelkanälen für die Zuführung und Ableitung der Flüssigkeiten durch Nebeneinanderlegung der Einfassungsstücke oder Rahmen, aus welchen die Elemente des Filterelektrodenapparates bestehen.

Diejenigen Filterelektrodenapparate, bei welchen neben einer Filterelektrode auch eine andere Elektrode beliebigen Systems Anwendung findet und welche „gemischte Filterelektrodenapparate" heissen müssen, werden in denjenigen Fällen angewendet, in welchen der Elektrolyt flüssige und nichtflüssige Jonen liefert.

Man kann ebenfalls Elektroden von Kugel-, Schalen- etc. Form benutzen. Man kann auch in demselben Gefäss mehrere röhrenförmige Filterelektroden anwenden etc.

An Hand der Beschreibung des Verfahrens, seines Wesens, seiner Wirkung und der verschiedenen angegebenen Beispiele kann man nach Gefallen die für das Verfahren zu benutzenden Apparate in der mannigfaltigsten Weise einrichten und abändern, wobei stets die Bedingung zu erfüllen ist, nämlich das Auftreten von filtrierbaren Jonen.

Die einheitliche, gleichzeitig elektrisch leitende und poröse Filterelektrode, welche — wie bereits angedeutet — zur Erhöhung der Haltbarkeit von einem Träger gehalten werden kann und die Abtrennung der flüssigen Jonen von dem Elektrolyten dadurch bewirkt, dass dieselben durch den Elektrodenkörper selbst hindurchgehen, damit etwa mitgehende Elektrolytanteile unter allen Umständen bei diesem Wege der Wirkung der Elektrolyse unterworfen werden, ist das charakteristische Merkmal des vorliegenden Verfahrens, welches sich für alle filtrierbaren Jonen anwenden lässt; dadurch unterscheidet sich das vorstehende Verfahren von den bekannten elektrolytischen Systemen (D. R. P. Nr. 60755 und Nr. 76047), bei welchen die Kathode aus einem metallischen Netz oder Gitter besteht und mit einem nicht leitenden porösen Diaphragma verbunden ist, obgleich auch bei diesen Apparaten und Verfahren in den verschiedenen Kammern ein verschiedener hydrostatischer Druck herrscht.

Wird aber das vorliegende Verfahren in der Weise ausgeführt, dass die Kathode auf der dem Elektrolyt entgegengesetzten Seite von jeder Flüssigkeit freigehalten wird, wie nach Fig. 18 und 19, so ist es als eine Ausführungsform des durch Patent Nr. 76047 geschützten Verfahrens anzusehen.

Fig. 20.

Füllmasse für elektrische Sammler. Georg Hübner in Gernsbach, Baden. D. R. P. 82111.

Die Füllmasse besteht aus einer Lösung von Bleioxyden in einer aus Cellulose, überschüssigen Ätzalkalien und Schwefelkohlenstoff zu gewinnenden schleimigen Masse.

Behufs Ausscheidung von Blei in fein verteilten, also sehr wirksamem Zustande kann der Masse ein Zusatz von Nitrocellulose und Alkalisalzen gegeben werden.

Depolarisationsmasse für galvanische Elemente. Georg Hübner in Gernsbach, Baden. D. R. P. 82112.

Die Masse besteht aus einem durch Einrühren von Metalloxyden in einen schleimigen Brei von Cellulose, Ätzalkalilauge und Schwefelkohlenstoff erzeugten konsistenten Brei.

Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Zink und Blei auf elektrolytischem Wege. Dr. Richard Ottokar Lorenz in Göttingen. D. R. P. 82125.

Die vorliegende Erfindung hat den Zweck, eine rationelle Aufarbeitung von zink- und bleihaltigen Erzen, besonders von sogenannten gemischten Erzen, von zink- und bleihaltigen Rückständen, von zink- und bleihaltigen Legirungen u. dergl. zu ermöglichen. Dies wird dadurch erreicht, dass die zink- und bleihaltigen Verbindungen in Chloride übergeführt und die letzteren unter Erhitzung auf eine geeignete Temperatur einer elektrolytischen Zerlegung unterworfen werden. Das bei diesem Prozess ausgeschiedene Chlor wird gleichzeitig in rationeller Weise in Salzsäure übergeführt, welche alsdann wieder zur Darstellung von Chloriden verwendet werden kann.

Die Darstellung der Chloride erfolgt nach allgemein üblichen Methoden, welche selbstverständlich von der Natur des angewendeten Rohmaterials abhängen.

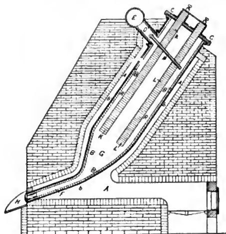


Fig. 21.

Zur Ausführung der Elektrolyse bedient man sich zweckmässig des in beiliegender Zeichnung schematisch dargestellten Ofens.

Fig. 21 zeigt einen Schnitt durch den Ofen;

Fig. 22 veranschaulicht die Anordnung der Elektroden in vergrössertem Massstabe;

Fig. 23 ist eine Ansicht des Retortendeckels nach Abnahme der die Elektroden unter einander verbindenden Platte und der Klemmschrauben.

Die Einrichtung des Apparates ist folgende:

In dem schief liegenden, gemauerten Feuerraum *A* befindet sich das zur Aufnahme des geschmolzenen Elektrolyten dienende Gefäss *B*. Dasselbe ist bei Ausführung des Ofens in kleineren Dimensionen aus Porzellan oder aus feuerfestem, stark kaolinhaltigem, möglichst eisenfreiem Thon hergestellt. Bei Ausführung in grösseren Dimensionen wird dasselbe aus emaillirten Ziegeln aufgemauert, die durch ein geeignetes Bindemittel (wesentlich aus Kaolin bestehend) zusammengehalten werden.

Der Querschnitt des Gefässes *B* kann beliebig gewählt werden, ist jedoch zweckmässig rund oder elliptisch. In dem vorliegenden Falle ist er elliptisch gewählt, wie aus Fig. 23 ersichtlich ist.

In allen Fällen ist das Gefäss *B* mit einem eisernen Mantel *b* umgeben, um das Eindringen der Feuergase in den Elektrolyten zu verhindern. Zu seinem eigenen Schutze gegen die Feuergase wird der Mantel *b* von aussen zweckmässig mit Lehm oder dergl. bestrichen.

Das Gefäss *B* ist oben durch einen aus Thon hergestellten Deckel *C* verschlossen. Zur Abführung der infolge der Elektrolyse sich bildenden Gase dient ein seitlicher, rohrförmiger Ansatz *D*, mittels dessen die Gase in das Thonrohr *E* und von diesem in beliebiger Weise weiter geleitet werden.

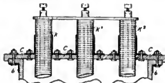


Fig. 22.

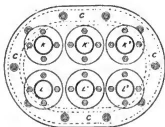


Fig. 23.

An seinem unteren Ende ist das Gefäss *B* verjüngt und bildet einen Sumpf *G*, welch letzterer in das Rohr *F* ausläuft, an dessen Ende eine geeignete Abstichvorrichtung *H* angebracht wird.

Die Elektroden werden in den Deckel *C* luftdicht eingepasst.

Werden zur Elektrolyse die genannten Metallchloride nicht in vollkommen reinem Zustande benutzt, so scheiden sich alsdann an den Elektroden ausser dem durch die Zersetzung der Metallchloride sich bildenden Chlor noch andere Gase ab, beispielsweise Wasserstoff und Sauerstoff, welche sehr leicht eine Wiedervereinigung eingehen. Die Wiedervereinigung erfolgt alsdann häufig unter explosionsartigen Erscheinungen und verursacht dadurch ein starkes, sehr lästiges Schäumen der Masse. Ueberdies werden die durch die Wiedervereinigung der Gase gebildeten Körper, vorzugsweise Salzsäure und Wasser, bei der Berührung mit den Elektroden stets von neuem zerlegt. Es würde also neben der Zersetzung der Metallchloride noch ein sekundärer Zersetzungsprozess durch die Wiedervereinigung der an den Elektroden sich abscheidenden Gase verursacht werden.

Die genannten Uebelstände werden durch die schräge Lage der Zersetzungsretorte in Verbindung mit einer besonderen Elektrodenkonstruktion vermieden.

Die schräge Lage der Retorte bedingt zunächst, dass die Anoden oberhalb der Mittellinie der Retorte, die Kathoden unterhalb derselben angeordnet werden. Die Elektroden müssen ferner eine derartige Gestaltung erhalten, dass die an der Unterseite der Anoden abgeschiedenen Gasbläschen sich an derselben nicht ansammeln, sondern leicht an die Oberseite der Anoden gelangen können, von wo sie alsdann ungehindert emporsteigen. Die an den Kathoden abgeschiedenen Metalle haben das Bestreben, herabzufallen. Dieselben müssen daher leicht von der inneren, also oberen Seite der Kathoden, an welcher sie ausgeschieden werden, nach der unteren Seite gelangen können.

Der vorstehend gekennzeichnete Zweck wird durch

eine gitter- oder rostartige Gestaltung der Elektroden erreicht.

Bei der in der Zeichnung dargestellten Ausführungsform besteht beispielsweise jede Elektrode aus drei Kohlenstäben von kreisförmigem Querschnitt, wie aus Fig. 23 ersichtlich ist.

Die Kohlenstäbe K, K^1 und K^2 dienen als Anode, L, L^1 und L^2 als Kathode. Durch das Rohr D kann ferner ein Porzellanrohr M eingeführt werden, welches zum Beschicken des Ofens mit dem geschmolzenen Elektrolyten dient. Die an der Anode sich entwickelnden Gase (Chlor) steigen infolge der schiefen Lage der Anode an dieser empor in den von der Ofenwand und den Anoden eingeschlossenen Raum R (Fig. 21) und gelangen alsdann durch den Ansatz D in das Rohr E, von wo sie in beliebiger Weise weiter geleitet werden. An den Kathoden L, L^1 und L^2 scheidet sich das Metall in geschmolzenem Zustande ab, tropft in geschmolzenen Kugeln in den Sumpf G, wo es sich ansammelt und von Zeit zu Zeit abgestochen wird.

Die zur Elektrolyse kommende geschmolzene Masse besteht stets aus einem Gemenge von Chlorblei und Chlorzink unter eventueller Beimischung von anderen bereits erwähnten Chloriden, von denen besonders das Chlorsilber wesentlich ist. Je nach ihrer Herkunft kann in der Masse von vornherein das Zink oder Blei überwiegen.

Die Masse aus den Schmelztiegeln wird entweder flüssig in den Zersetzungsofen eingeführt oder nach dem Erkalten stückweise in den Ofen eingeworfen und in demselben bei mässiger Temperatur niedergeschmolzen. Es erscheint zweckmässig, den Ofen bis etwa zu $^2/_3$ seines Volumens zu beschicken.

Bei Ausführung der Elektrolyse wird ein Strom von 0,4 bis 1,0 Volt Spannung verwendet. Eine besondere Aufmerksamkeit ist während des Prozesses der Regulirung der Temperatur zuzuwenden. Dieselbe muss über dem Schmelzpunkt des Gemenges von Chlorzink und Chlorblei und des Zinkes (bezw. des Bleies), jedoch unter dem Siedepunkte des Chlorzinkes liegen, d. h. sich in den Grenzen von 450 bis 680° halten.

Sobald die ganze Masse geschmolzen ist, wird der Strom geschlossen. Das an der Anode sich entwickelnde Chlor steigt zwischen der Ofenwand und den Anoden auf und wird durch das Rohr E abgeleitet. Dasselbe wird zweckmässig in Gasometern aufgefangen und kann alsdann in beliebiger Weise verwendet werden.

Während der Elektrolyse der Masse scheiden sich die in derselben enthaltenen Metalle nicht gleichzeitig ab, sondern nach einander, und zwar ist die Ausscheidung der einzelnen Metalle abhängig von der jeweiligen Stromspannung, sowie von dem Verhältnis der einzelnen Bestandteile. Diese Thatsache ermöglicht eine fraktionierte Ausscheidung und dadurch eine Trennung der einzelnen Metalle.

Es scheidet sich zunächst Silber ab und alsdann Blei. Da das Silber jedoch nur in geringen Mengen vorhanden ist und bei der für den Prozess günstigsten Temperatur von 450 bis 680° noch nicht schmilzt, so wird die Elektrolyse im Anfangsstadium des Prozesses zweckmässig derart geleitet, dass gleichzeitig mit oder unmittelbar nach dem Silber eine gewisse Menge Blei abgeschieden wird, welches mit dem abgeschiedenen Silber eine leicht schmelzbare Legirung bildet. Diese Legirung tropft alsdann von den Elektroden in den Sumpf. Während dieses Stadiums werden zweckmässig häufig Proben entnommen und dieselben auf den Silbergehalt untersucht. Sobald Silber in erheblichen Mengen nicht mehr nachgewiesen werden kann, wird das silberhaltige Blei abgestochen.

Als zweite Fraktion der Elektrolyse scheidet sich reines Blei ab.

Nach dessen Abstich besteht das nunmehr auskommende Metall aus der Legirung der letzten Reste von Blei mit den anderen event. vorhandenen Metallen, mit Ausnahme von Zink.

Der Elektrolyt besteht alsdann nur noch aus reinem Chlorzink, aus welchem schliesslich chemisch reines Zink gewonnen wird.

Das durch die Elektrolyse erhaltene Zink und Blei sind absolut rein, d. h. 100prozentig.

Die Zeitabschnitte, innerhalb deren die einzelnen Fraktionen sich abscheiden und demgemäss die Abstiche erfolgen müssen, werden durch eine an dem jeweiligen Produkt vorgenommene Analyse festgestellt und richten sich nach der Beschaffenheit des Elektrolyten. Während des Prozesses lässt man die Stromspannung variiren. Zur Abscheidung des Bleies genügt eine Spannung von 0,4 bis 0,5 Volt. Während der Abscheidung des Zinkes arbeitet man mit einer Spannung von 0,8 bis 1,0 Volt.

Mitunter scheint es wünschenswert, den Gang der Elektrolyse zu regulieren. Dies geschieht durch geeignete Zuschläge, welche die Schmelztemperatur und die Leitungsfähigkeit des Elektrolyten beeinflussen. Als solche Zuschläge dienen unter anderem Kochsalz, Chlorkalium, Chlormagnesium, Chlorcalcium, Fluornatrium, Flussspath u. dergl.

Gewisse Sorten von käuflichem Chlorzink, besonders solche, welche aus Farbenfabriken stammen, können durch Schmelzen allein nicht entwässert werden und enthalten neben organischen Substanzen vielfach noch Chlorammonium. Wird solches Chlorzink der Elektrolyse unterworfen, so entweichen bei Beginn derselben an beiden Elektroden Gase (Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor, Salzsäure, Ammoniak), welche ein störendes Schäumen der Schmelze, verbunden mit mangelhafter Metallabscheidung, verursachen. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes dient ein Zuschlag von Glätte, Mennige, Zinkoxyd oder anderen Metalloxyden bezw. Superoxyden während des Schmelzens oder vor Beginn der Elektrolyse.

Verfahren zum teilweisen Härten von Stahlplatten u. dgl. Thomson Electric Welding Company in Lynn, Mass., V. St. A. D. R. P. 82192.

Das ganze Stück wird gehärtet und die weich zu machenden Stellen werden durch den elektrischen Strom erwärmt, worauf diese Stellen allmählig abgekühlt werden, indem ihnen durch den Strom weitere Wärme in solchem Masse zugeführt wird, dass die zugeführte Wärmemenge zu jeder Zeit beinahe, aber nicht ganz gleich ist der von dem umgebenden Metall absorbierten Wärmemenge.

Elektrischer Sammler. Vicomte Gaston de Sehrynmakers de Dormael in Brüssel. D. R. P. 82711.

In den bisher üblichen Sammelbatterien war man gezwungen, die Elektrodenplatten in ziemlich beträchtlichem Abstand von einander zu erhalten, um zu verhindern, dass durch herabfallenden Bleischwamm Kurzschluss entstand.

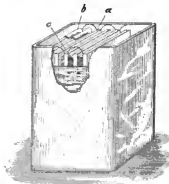


Fig. 24.

Bei der auf der Zeichnung dargestellteo Sammelbatterie wird es nun möglich, die Platten ganz nahe an einander zu bringen, ohoe den angedeuteten Übelstand hervorzurufen. Dies wird dadurch erreicht, dass, während man die Ränder der Elektrodenplatten *a* durch nichtleitende Streifen *b* von einander isoliert, die geringen Zwischenräume *c* zwischen den Elektrodenplatten vollkommen mit Bleiüberoxyd ausgestopft werden. Diese Schicht Bleiüberoxyd ist ein genügend schlechter Elektrizitätsleiter, dabei porös genug, um die Wirkung der elektrolytischen Flüssigkeit zu gestatten, und verhindert das Herabfallen des Bleischwammes und die Bildung des Kurzschlusses.

Durch die geschilderte Anordnung wird es möglich, einer Sammelbatterie von gleicher Elektrodenzahl einen geringeren Umfang zu geben, als einer solchen von der bekannten Einrichtung.

Apparat zur elektrolytischen Konzentration von Flüssigkeiten, insbesondere von Schwefelsäure. Stanley Cooper Peuchen und Peter Clarke in Toronto (Canada). D. R. P. 85526.

Der vorliegende Apparat gestattet eine äusserst gleichmässige Elektrolyse der zu konzentrierenden Flüssigkeit; der innere Widerstand desselben ist sehr gering und durchaus konstant. Die in dem elektrischen Strom enthaltene Energie wird endlich in vollkommenster Weise ausgenutzt.

Diese technischen Vorteile werden dadurch erreicht, dass der Apparat, wie aus der beiliegenden Zeichnung ersichtlich, in einer rinnenförmig ausgebildeten und geneigt angeordneten Elektrode *H* besteht, in welche die analog geformte zweite Elektrode *I* isoliert eingesetzt ist. Die Flüssigkeit läuft kontinuierlich die Rinne *H* herab und wird dabei gleichzeitig erhitzt und elektrolysiert. Da alle Teilchen der Flüssigkeit nach einander eine Zeit lang mit den Elektroden in Berührung kommen, so ist die Elektrolyse eine äusserst gleichmässige. Da ferner die sich hierbei an den Elektroden ausscheidenden Gasbläschen teils durch die Reibung des Elektrolyten, teils durch die geneigte Lage der Elektrodenflächen leicht abgelöst werden und emporsteigen, so ist der innere Widerstand der Vorrichtung an allen Stellen ein sehr geringer und vor allem gleichmässiger und konstanter. Diese Wirkung wird noch durch den Umstand erhöht, dass die Elektrode *H* ihre Längsausdehnung in der Richtung des Flüssigkeitsstromes besitzt. Die ausgeschiedenen Gasbläschen gelangen daher nach Passieren der sehr geringen Höhe der Rinne sofort in die freie Luft.

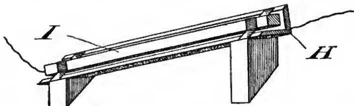


Fig. 25.

Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Aluminiumverbindungen auf schmelzflüssigem Wege. Frank A. Gooch in Newhaven und Leonard Waldo in Bridgeport, Connecticut. V. St. A. D. R. P. 82355.

Um bei der schmelzflüssigen Elektrolyse von Aluminiumchlorid oder einer Mischung desselben mit ähnlichen Verbindungen der Alkali- oder Erdalkalimetalle das an der Anode frei werdende Chlor unschädlich zu machen, wird Wasserdampf in die Schmelze geleitet, deren Wasserstoff mit den Halogen Halogenwasserstoff bildet.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Die Fortschritte der Physik im Jahre 1893. Dargestellt von der physikalischen Gesellschaft zu Berlin. 49. Jahrgang. Zweite Abteilung: Physik des Äthers. Redigiert von Richard Börnstein. Dritte Abtheilung: Kosmische Physik. Redigiert von Richard Assmann. Braunschweig. Druck und Verlag von Friedr. Vieweg und Sohn. (Preis des Bandes 30 M.)

Der 2. Band des 49. Jahrgangs der „Fortschritte" enthält die Physik des Äthers und bringt in den drei Unterabteilungen Optik, Wärmelehre und Elektrizitätslehre eine geradezu erstaunliche Fülle von Material aus allen wichtigeren Experimentaluntersuchungen auf diesem Gebiete. Ist schon für den Chemiker aus den beiden ersten Abteilungen Optik und Wärmelehre das Meiste wissenswert und interessant, so erscheiot umsomehr die letzte Abteilung ganz besonders für deo Elektrochemiker geschrieben zu sein. Wir haben keine der Arbeiten des Jahres 1893 in diesen Referaten vermisst und müssen speziell die Art und Weise ihrer Abfassung rühmend hervorheben. Besonders wertvoll sind die Kapitel: Galvanische Ketten, Mess- und Hülfsinstrumente, Theorie der Ketten und Elektrochemie. Aber auch die andern Kapitel mehr physikalischen Anstrichs werden Vielen willkommen sein und das Studium der Litteratur auf die bequemste Weise fördern helfen.

Der 3. Band, welcher die Kosmische Physik enthält, dürfte nicht allen Lesern dieser Zeitschrift Bedürfnis sein, obgleich er die Anregung geben kann, sich auch auf den Gebieten des Astronomen, des Geophysikers, Meteorologen, Klimatologen zu orientieren und dadurch die allgemeine Bildung zu erweitern.

Die Ankündigung der Redaktion, dass der Bericht über das Jahr 1894 noch in diesem Jahre erscheinen soll, ist sehr zu begrüssen und wird allgemein freudig aufgenommen werden.

Dr. Ludwig Beck, Die Geschichte des Eisens in technischer und kulturhistorischer Beziehung. Zweite Abteilung. Vom Mittelalter bis zur neuesten Zeit. Mit eingedruckten Abbildungen. I. Teil. Das 16. und 17. Jahrhundert. Lieferung 7 und 8. Braunschweig. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn. (Preis der 7. Lieferung 5 M., der 8. Lieferung 3 M.)

Mit den nun vorliegenden beiden Lieferungen ist die zweite Abteilung dieses so hochbedeutsamen Werkes zu Ende geführt und es liegt uns noch ob, den Inhalt dieser Lieferungen kurz mitzuteilen. Die Geschichte des Eisens und der Eisenindustrie der einzelnen Länder im 17. Jahrhundert findet in oft sehr ausführlicheo Mitteilungen von höchstem historischeo und technischem Interesse ihren Abschluss. Besonders bemerkenswert sind noch die im Kapitel: Harz eingestreuten Betriebsübersichten, Rechnungen u. s. w. der verschiedensten dortigen Eisenwerke. Ein Riesenfleiss wurde auf das

durch besondere Vollständigkeit sich auszeichnende Register aufgewendet, so dass dadurch die Bequemlichkeit in der Benutzung des umfangreichen Werkes ganz ausserordentlich gefördert ist.

Nach Ankündigung des Verfassers ist der Geschichte des Eisens im 18. und 19. Jahrhundert je eine weitere Abteilung gewidmet. Da mit den gewaltigen Fortschritten der Eisentechnik dieselbe immermehr international geworden ist, muss in der Geschichtsschreibung mehr und mehr das technische Moment in den Vordergrund treten, während das kulturhistorische zurücktreten hat. Aber vielleicht gerade deshalb sehen wir mit um so grösserer Spannung den weiteren Lieferungen entgegen, die sicherlich das bis jetzt allgemein gefällte anerkennende Urteil über dieses gewaltige Werk vollauf bestätigen werden.

Schoop, Dr. Paul. Die Sekundär-Elemente. Auf Grundlage der Erfahrung dargestellt. In 3 Teilen à 8 M. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S.

Der Verfasser, durch mannigfache Arbeiten auf dem Gebiete des Akkumulatorenbaues in weitesten Kreisen bereits rühmlichst bekannt, hat in vorliegendem Werke nicht nur eine äusserst interessante Zusammenstellung unseres Wissens über die Sekundär-Elemente gegeben, sondern dasselbe noch durch mannigfache Thatsachen, welche sich im Laufe einer langjährigen Thätigkeit auf diesem Gebiete ergaben, bereichert. Dadurch ist dieses Werk sowohl vom Standpunkte des Theoretikers wie des Praktikers als eine schätzenswerte Bereicherung der Litteratur zu betrachten.

Der 1. Teil enthält die Theorie des Bleisammlers und die Konstruktion von Planté-Batterieen. Es sind die Ansichten von Planté, sowie dienigen von Darrieus ausführlich besprochen und kritisch beleuchtet; die zum Baue der Sammler verwendeten Materialien, das elektromotorische Verhalten derselben, die Elektrolyse der Schwefelsäure, die Herstellung der Sammler selbst, sowie die Untersuchungen an denselben finden eingehende Würdigung und detailierte Beschreibung.

Der 2. Teil beschäftigt sich ausschliesslich mit der Fabrikation von Bleisammlern und hat deshalb für den Techniker das meiste Interesse. Die Ausführungen beschränken sich nicht nur auf die Beschreibung der Herstellung der Sammler und ihrer einzelnen Teile, es sind vielmehr auch der Anweisung über die Aufstellung, ferner der Beleuchtung von Häusern mit Akkumulatoren, der Bestimmung des Nutzeffektes u. s. w. besondere Kapitel gewidmet.

Der 3. Teil beschäftigt sich mit dem Zink-Kupfer-Sammler und dem Zink-Blei-Sammler nebst der Verwendung von Akkumulatoren für Eisenbahnwagenbeleuchtung, elektrische Schiffe und Strassenbahnen. Es ist in diesem Teile besonders das Kapitel 24 von Interesse, welches Vergleiche zwischen dem Kupfer-Akkumulator und dem Blei-Akkumulator enthält. Bei der Bedeutung oben genannter Sammler für die Entwicklung des Akkumulatorenbaues, wird dieser Teil des Werkes vielen Interessenten erwünschte Aufschlüsse und Belehrung gewähren.

Das ganze Werk ist vorzüglich ausgestattet; zahlreiche Figuren und Kurven erleichtern das Verständnis und wir können bei der Wichtigkeit der Akkumulatoren für die ganze Industrie und speziell die Elektrochemie die Anschaffung dieses Werkes unsern Lesern nur empfehlen.

J. Sack u. Arthur Wilke, Elektrotechnisches Wörterbuch. Englisch — Französisch — Deutsch. Leipzig 1895. Verlag von Oscar Leiner. Preis M. 4,50.

Das Erscheinen dieses Werkchens wird jedem, welcher auch für die ausländische Litteratur sich interessiert, äusserst willkommen sein, umsomehr, als ja die technischen Ausdrücke in den meisten Lexiken nicht zu finden sind und die Anschaffung eines grossen und teuren technischen Lexikons bei der Raschheit, mit der es veraltet, sich nicht rentiert. Wir empfehlen daher die Anschaffung dieses billigen und praktischen Werkchens aufs wärmste.

Buch der Erfindungen, Gewerbe und Industrien. Gesamtdarstellung aller Gebiete der gewerblichen und industriellen Arbeit, sowie von Weltverkehr und Weltwirtschaft. Neunte, durchaus neugestaltete Auflage. Verlag von Otto Spamer in Leipzig. Vollständig in 10 Bänden à 8 M. oder in 160 Heften zu je 50 Pf.

Dieses grossartig angelegte Werk beginnt nun in neunter Auflage zu erscheinen. Aufgabe desselben ist, Verständnis für die grossen industriellen Zustände und Ereignisse der Gegenwart in weiteste Kreise zu tragen. Dem Prospekte zufolge werden insbesondere auch die dem Leser dieser Zeitschrift naheliegenden Gebiete, die Chemie und die Elektrotechnik eingehende Berücksichtigung finden und die Namen der Mitarbeiter bürgen für eine gute und sachgemässe Darstellung. In Bezug auf Ausstattung ist zu bemerken, dass das Werk nicht weniger als 6000 Textillustrationen enthalten wird, ausserdem werden jedem Bande mehrere Chromotafeln beigefügt. Jeder Band wird ein selbständiges und zusammenhängendes Arbeitsgebiet behandeln, und mit einem Register versehen sein; ein am Schlusse des Werkes erscheinendes Generalregister wird das Werk auch zu einem praktischen Nachschlagewerk zur leichten Information auf dem gesamten Gebiete der Gewerbe und Technik machen. Wir behalten uns vor, einzelne für unsere Leser besonders interessante Bände nach deren Erscheinen ausführlich zu besprechen, und machen einstweilen auf das Erscheinen des Werkes aufmerksam.

ALLGEMEINES.

Physikalisch-technische Reichsanstalt Berlin. (Bericht über die Zeit vom 1. März 1894 bis 1. April 1895. Von Prof. Dr. Hagen.)

In der ersten (physikalischen) Abteilung wurden u. a. folgende Untersuchungen vorgenommen.

Elektrische Arbeiten. Diese Untersuchungen erstrecken sich auf Normalwiderstände, Anschluss anderer Widerstandsnormale, Kontrollmessungen mit den Clarkelementen, das Westonsche Cadmiumelement, Messungen mit dem Elektrodynameter, magnetische Untersuchungen.

Die Arbeiten in der zweiten (technischen) Abteilung betrafen:

Elektrische und magnetische Arbeiten. U. a. wurde eine grössere Anzahl von Westonschen Cadmium-Normalelementen in verschiedenartiger Abänderung hergestellt, die Konstans ihrer Angaben und die Grösse des Temperaturkoeffizienten des ganzen Elements und seiner beiden Elektroden untersucht. Bei einem Cadmiumgehalte von etwa 1,1 % beträgt die elektromotorische Kraft sehr nahe 1 Volt. Die Ergebnisse waren recht günstige, so dass eine Beglaubung dieser durch kleinen Temperaturkoeffizienten ausgezeichneten Elemente in Aussicht genommen werden kann.[1]) Elektrizitätsmesser von Schuckert und von der Union-Gesellschaft, sowie Strommesser mit permanenten Magneten von Siemens & Halske wurden auf Dauerhaftigkeit und Zuverlässigkeit der Angaben untersucht. Andere Arbeiten bezogen sich auf Prüfung von Leitungs- und Widerstandsmaterialien. Der Feussnersche Apparat zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit kurzer Metallstäbe hat sich bei diesen Messungen sehr gut bewährt. Isolationsmessungen wurden an 14 Porzellan-Doppelglocken, 13 Sorten isoliertem Draht, einem Bleikabel und 11 Sorten verschiedenen Isolationsmaterials ausgeführt. Sonstige Prüfungen und Beglaubigungen betrafen Widerstände, Gebrauchsnormale, Nachprüfung einer grösseren Anzahl von Widerständen

[1]) Siehe diese Zeitschrift I. 181 u. 197.

nach mehrjähriger Verwendung in der Praxis, Kundt'sche Widerstände. Stahl- und Eisensorten wurden auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht und zwar 23 Proben in Stabform, 13 in Blechform und 4 in Form von Hufeisen, drei du Bois'sche magnetische Waagen wurden geaicht. Weiter wurden die verschiedenen Methoden zur Untersuchung magnetischer Materialien verglichen, andere Versuche zielten darauf hin, den Einfluss der Dimensionen von Volljochen auf die mit der Jochmethode erzielten Resultate den Einfluss der Ungleichmässigkeit des Materials auf magnetische Versuche zu bestimmen und die Konstante des ballistischen Galvanometers zu ermitteln.

Die chemischen Arbeiten erstrecken sich auf die Analyse von Leitungsdrähten, Fullmassen für Akkumulatoren Legierungen, Platinsalzen, Cadmiumpräparaten, Salzgemischen, Gasen u. s. w. Die Versuche zur Herstellung von reinem Zink wurden abgeschlossen. Über dieselben ist in der „Elektrochemischen Zeitschrift" bereits berichtet worden.[1] — Die Frage nach der Natur der aus verdünnten Lösungen gefällten dunklen Metallniederschläge konnte gefördert werden durch Versuche über das sog. schwammige Zink. Es hat sich gezeigt, dass die Bildung dieser Substanz unter Mitwirkung von Sauerstoff erfolgt, und dass sie sich nicht abscheidet aus Flüssigkeiten, welche ein Lösungsvermögen für Zinkoxyd haben.

Bessemer und die Galvanoplastik. (L'Electricien 1895. 250. 240.) Man glaubt allgemein, dass Jacobi die Entdeckung des Niederschlagens der Metalle durch den galvanischen Strom zuzuschreiben sei. Dr. Ure schreibt 1846 in einem Artikel „Elektro-Metallurgie" des „Dictionnaire des arts et manufactures": Die ersten Anwendungen der Elektrometallurgie scheinen vor ungefähr 10 Jahren (gegen 1835) von Bessemer gemacht zu sein, welcher eine Schicht Kupfer auf Bleiformen niederschlug, die alte Medaillen im Durchmesser von 3 bis 4 Zoll darstellten.

Neuartige elektrische Bor-Kohlen-Säule. (Ztschr. f. Elt. 1895. 18. 518.) Die Säule besteht aus Zink und Bor-Kohlenscheiben, welche mit einer Lösung von Mangansalz und anderen Substanzen angefeuchtet ist. Dieselbe würde eine wirkliche Revolution in der Volta-Elektrizität hervorrufen, da sie angeblich ein Potential von 2·5—3 Volt ziemlich lange Zeit hindurch zu erhalten vermag. Dabei machen die Erhaltungskosten nach Angabe des Erfinders nicht mehr als 10 Centimes für zehnstündige Arbeitsleistung aus. Die Wirkungsweise der Säulen wird am besten dadurch charakterisiert, dass eine Kombination von zehn derselben imstande ist, Funkenbogen hervorzubringen, welche das Titan und Chrom zum Schmelzen bringen. Das Neue an diesen Säulen ist die Anwendung der borierten Kohlenscheiben. Letztere werden auf folgende Weise erzeugt: die Kohlenscheiben werden bei hoher Temperatur in ein Bad von Bor-Chlorür oder Fluorür gebracht, hierauf in eine Lösung von Platin-Oxalat getaucht und dann in einer Wasserstoff-Atmosphäre bis zur Rotglühhitze erhitzt; die so behandelte Kohlenscheibe enthält metallisches Bor in ihren Poren.

Verwendung des Aluminiums in der Lithographie. Aus einem Aufsatze in der „Fédération lithographique" entnehmen wir, dass das Aluminium dieselbe Porosität besitzt, wie der lithographische Schiefer, und ebenso die Eigenschaft, die Eindrücke aufzunehmen und festzuhalten, und dass es deshalb zu denselben Zwecken bereits verwendet wurde.

Unter anderem besitzt es dem Steine gegenüber den Vorzug, dass es bedeutend leichter ist als dieser, ebenso ist die Preisdifferenz eine enorme.

Als Beispiel hierfür sei angeführt, dass in einem grossen Etablissement in New-York die Arbeit, zu welcher im ganzen 200 Tonnen Steine nötig waren, auf Aluminiumblättern im Gewichte von nur 3 Tonnen ausgeführt wurde. Während das durch diese Steine repräsentierte Kapital sich auf ca. 300 000 Franks belauft, betragt der Preis für eine Tonne Aluminium in Blättern nur 10 000 Franks, ohne den Preis für die Zurichtung zum Druck, der 10 000 Franks nicht übersteigt.

Proben haben ergeben, dass das Aluminium zu den zartesten Drucken für Kunst- und Handelszwecke, für schwarze oder farbige Töne verwendet werden kann. Ausserdem ist es durch seine Biegsamkeit zum Rotationsdruck verwendbar.

PATENT-ÜBERSICHT.

Deutsche Patente.

Anmeldungen.

(Deutscher Reichsanzeiger vom 16. September bis 14. Oktober 1895.)

Kl. 12. F. 8203. Verfahren zur Darstellung von aromatischen Aldehydohydroxylaminen durch elektrolytische Reduktion von aromatischen Nitroaldehyden. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — Vom 29. März 1895.

Kl. 21. A. 4249. Verfahren zur Herstellung einer Isoliermasse für elektrische Leitungen. — August Fredrik Andersson und Erik Wilhelm Kullmann, Stockholm. — Vom 5. März 1895.

Kl. 21. B. 17835. Wechselstrom-Messgerät. — Dr. Gustav Benischke, Innsbruck. — Vom 4. Juli 1895.

Kl. 21. C. 5427. Isolatorkopf mit Drahtbefestigungseinrichtung. — Johann Carl, Worms a/Rh. — Vom 12. Januar 1895.

Kl. 21. C. 5625. Gefässförmige Kohlenelektrode mit Schutzhülle. — Carl Cudell, Max Cudell und Iwan Cudell, Aachen. — Vom 3. Februar 1894.

Kl. 21. D. 6805. Sammlerelektrode mit Entgasungseinrichtung. — Fritz Dannert und Johannes Zacharias, Berlin NW., Spenerstr. 30. — Vom 13 März 1895.

Kl. 21. F. 7677. Elektrisches Mehrleiterkabel mit vergrösserter und gleichzeitig änderbarer Kapazität. Felten & Guilleaume, Carlswerk, Mühlheim a/Rh. — Vom 26. Juli 1895.

Kl. 21. F. 8511. Kabel mit dehnbarer Isolierung. —, Felten & Guilleaume, Carlswerk, Mühlheim a/Rh. — Vom 23. August 1895.

Kl. 21. L. 9708. Endelektrodenplatte für elektrische Sammelbatterien. — J. Langelaan, Köln a/Rh. — Vom 5. Juli 1895.

Kl. 40. A. 4319. Elektrolytische Zinngewinnung. — Edgar Arthur Ashcroft, Himalaya. — Vom 2. Mai 1895.

Kl. 40. C. 5522. Kupfergewinnung durch Elektrolyse von Kupferchlorür ohne Diaphragma. — Dr. Alfred Coehn und Otto Lenz, Berlin, Altonaerstr. 27. — Vom 26. März 1895.

Kl. 40. B. 9588. Elektrischer Schmelzofen. — Dr. Walter Rathenau, Berlin NW., Schiffbauerdamm 22. — Vom 12. Juni 1895.

Kl. 48. B. 17384. Verfahren zur Herstellung von Metallspiegeln auf elektrischem Wege. — H. Boas, Kiel. — Vom 5. Februar 1895.

Kl. 75. K. 12391. Elektrolyse von Salzlösungen mittels bewegter Quecksilber-Kathode. — Dr. Carl Kellner, Hallein und Wien. — Vom 14. Dezember 1894.

Kl. 75. K. 12422. Verfahren zur Ausscheidung des Natrons aus der bei der Elektrolyse von Kochsalzlaugen erhaltenen Kathodenflüssigkeit. — Dr. Carl Kellner, Hallein. — Vom 24. Dezember 1894.

Erteilungen.

Kl. 21. No. 83579. Maschine zur Herstellung von Elektrodenplatten für Sammelbatterien. — A. J. Smith,

[1] Siehe diese Zeitschrift II. 160.

Kingston-on-Thames, Surrey u. H. J. Wright, Chelsea-London, Middl., England. — Vom 12. Juni 1894 ab.

Kl. 21. No. 83627. Verfahren zum Aufbau von primären oder sekundären galvanischen Elementen. — C. L. R. E. Menges, Haag, Balistrat. — Vom 30. April 1894 ab.

Kl. 21. No. 83635. Verfahren zur Veränderung der Umlaufsgeschwindigkeit mehrpoliger Elektrodenmotoren. — R. Banch, Berlin W., Alvenslebenstr. 19. — Vom 9. Mai 1894 ab.

Kl. 21. No. 83854. Schaltapparat für elektrisch betriebene Bewegungsvorrichtung. — E. A. Sperry, Cleveland, Cuyahoga, Ohio, V. St. A. — Vom 23. Mai 1894 ab.

Kl. 21. No. 83856. Vorratsgefäss für das Depolarisationssalz in galvanischen Elementen. — V. Jeanty, Paris. — Vom 1. Februar 1895 ab.

Kl. 21. No. 83857. Poröse Zelle mit Schutzleisten für die Lösungs-Elektrode. — V. Jeanty, Paris. — Vom 1. Februar 1895 ab.

Kl. 21. No. 83858. Verfahren zur Herstellung von Elektrodenplatten für elektrische Sammler. — G. Holub u. A. Duffek, Prag. — Vom 6. Februar 1895 ab.

Kl. 21. No. 83859. Thermoelement (Kupferkohle) in Zylinderform. — A. Wunderlich, Brussel. — Vom 26. März 1895 ab.

Kl. 21. No. 84002. Gedämpfter astatischer Strom- und Spannungsmesser mit beweglichen permanenten Magneten. — Pöschmann & Co., Dresden-A., Freibergerstr. 43. — Vom 28. März 1895 ab.

Kl. 21. No. 84186. Verfahren zur Herstellung haltbarer Elektroden für Sammler. — B. Danziger, Mannheim. — Vom 28. Februar 1895 ab.

Kl. 21. No. 84371. Elektrodenplatte für elektrische Sammler. — P. Ribbe, Berlin NW., Lessingstr. 19. — Vom 12. Juni 1895 ab.

Kl. 48. No. 83615. Verfahren und Vorrichtung zur galvanischen Ätzung. — Ch. L. Burdett, Hartford, Conn., V. St. A. — Vom 26. Februar 1895 ab.

Kl. 75. No. 83565. Verfahren zur Darstellung von Chlor durch Elektrolyse von Salzsäure. — Dr. G. v. Knorre, Charlottenburg, Grolmannstr. 9 und Dr. M. Pückert, Berlin W., Tauenzienstr. 10. — Vom 9. Februar 1895 ab.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21. No. 45104. Als Elektrisitätszähler dienende Vorrichtung zum periodischen Summieren der Zeigerausschläge elektrischer Messinstrumente. — Th. Riemann, Hamburg, Steindamm 48. — Vom 2. Juli 1895. — R. 2552.

Kl. 21. No. 45521. Elektrische Kontaktbürste mit eingepresster Kohle. — Christian Ecker, Oberstein a. d. Nahe.— Vom 24. August 1895. — E. 1267.

Kl. 21. No. 45535. Verschlussstück für Akkumulatoren zum Auffangen und Ableiten der Gase u. s. w., bestehend aus einem verschliessbaren, durch Rohransätze mit den Zellen bezw. der Aussenluft verbundenen Kasten. — Adolf Grote, Hamburg, Elbstr. 3,5. — Vom 26. Juli 1895. — G. 2383.

Kl. 21. No. 45981. Rahmen für Masse-Akkumulatoren mit horizontal eingelöteten Bleidrähten. — C. H. W. Broske, Berlin, Thurmstr. 39. — Vom 6. September 1895. — B. 4935.

Kl. 21. No. 46221. Doppeldeckel für transportable Akkumulatoren. — G. Heinrich & Co., Köln a/Rh. — Vom 13. September 1895. — H. 4672.

Verlängerung der Schutzfrist.

Kl. 21. No. 8463. Behälter für elektrische Sammler etc. — W. A. Boese, Berlin SW., Waterloo-Ufer 8. — Vom 5. Oktober 1892. — B. 870.

Ausländische Patente.

Amerika.

No. 543885. Galvanische Batterie. — Rob. Mcl. Mc Donald und Al. Mc. Donald, Dalnmir, Schottland. — Vom 13. November 1894.

No. 544153. Behälter für Elektolyt-Abscheidung. — Wilh. Borchers, Duisburg, Deutschl. — Vom 31. Dezember 1894.

No. 544180. Maschine zur Herstellung von Batterieplatten. — Thomas T. Lewis, Philadelphia. — Vom 23. März 1894.

No. 544430. Träger für Batterien auf Fahrzeugen. — Thomas Froggatt, London. — Vom 1. Mai 1895.

No. 545668. Apparat zur Herstellung elektrochemischer Überzüge. — Frank Engelhardt und Fred. H. Engelhardt, Springfield, Mass. — Vom 23. März 1895.

No. 544673. Akkumulator. — Frank King, London. — Vom 5. April 1895.

No. 545390. Akkumulator. — Illius A. Timmis, London. — Vom 28. Februar 1895.

England.

No. 14801. Neuerung in der elektrolytischen Erzeugung von Oxyden und Salzen, welche unlöslich oder fast unlöslich in Elektrolyten sind. Carl Luckow, Manchester.

No. 14902. Neuerung an Akkumulatorenplatten. Guiseppe Fabbro, London.

No. 15024. Elektrolytische Erzeugung von Amalgamen. Emil Andreoli und Gabriel Andreoli, London.

No. 15119. Neuerung an elektrolytischen Apparaten. Louis Acillo Georges Emmanuel Roger Comboul, London.

No. 15292. Neuerung an galvanischen Batterien. Henry Tipping und John Blomfield Hamond, London.

No. 15371. Neuerung an Primärbatterien. Walter Rowbotham, London.

No. 15432. Neuerung an Batterien. Denys Mathieu, London.

No. 15563. Herstellung von Elektroden für Batterien. Ludwig Eppstein, London.

No. 15880. Neuerung an Akkumulatoren. Ernst Waldemar Inngner, London.

No. 15886. Neuerung an galvanischen Elementen. Charles James Wallaston, London.

No. 15369. Neuerung an Akkumulatoren. Joseph Baxeres Forres, London.

Frankreich.

No. 242052. Neuerung an galvanischen Elementen. — Zusatz zum Hauptpatent vom 13. Oktober 1894. — Dclaurier. — Vom 10. April 1895.

No. 242186. Verfahren zur Herstellung einer Gelatinemasse für Akkumulatoren und Trockenelemente. — Zusatz zum Hauptpatent vom 18. Oktober 1894. — Hübner. — Vom 22. April 1895.

No. 246552. Trioxydelement. — Keenau. — Vom 11. April 1895.

No. 246592. Verfahren mittels eines elektrischen Wechselstromes andere Wechselströme von verschiedener Phase mit Hülfe eines Transformators zur erzeugen. — Ferraris et Arno. — Vom 13. April 1895.

No. 246660. Elektroden- und Akkumulatorenplatten. — Max Dougall Adams et Smith. — Vom 16. April 1895.

No. 246755. Umwendbare Elemente. — Etève. — Vom 19. April 1895.

No. 246957. Trockenelemente. — Gesenberg. — Vom 29. April 1895.

(Aufgestellt durch das Patent- und technische Bureau von C. Gronert in Berlin.)

S. Fischer, Verlag (technologische Abteilung), Berlin W. — Druck von Theodor Hofmann, Gera (Reuss).

Elektrochemische Zeitschrift.

Heft 9. 1895.

INHALT. **Die Begleiterscheinungen der Elektrolyse und ihre Bedeutung für die Technik** Von *Dr. Willy Bein.* — **Neuerungen in der Erzeugung von Bleichflüssigkeit durch Elektrolyse von Kochsalzlösungen.** Von *V. Engelhardt.* — **Indirekte Elektrolyse.** Von *F. v. Siegroth.* — **Über die Einrichtung elektrochemischer Laboratorien.** Von *Dr. M. Krüger.* — **Referate.** — **Patent-Besprechungen.** — **Bücher- und Zeitschriften-Übersicht.** — **Patent-Übersicht.**

DIE BEGLEITERSCHEINUNGEN DER ELEKTROLYSE UND IHRE BEDEUTUNG FÜR DIE TECHNIK.

Von *Dr. Willy Bein.*

I.

A. Über die allgemeinen Vorgänge bei der Elektrolyse (primäre Prozesse).

Dank der mannigfaltigen und eingehenden Untersuchungen der letzten Jahrzehnte gehören die Erscheinungen, die unter der Wirkung verschiedener Kräfte in den Flüssigkeiten eintreten, zu den wenigen, bei denen die Vorgänge nicht bloss in allen ihren Einzelheiten genau verfolgt werden können, sondern auch die Entwickelung der allmählich durch äussere Kräfte eingeleiteten Veränderungen von vornherein angegeben werden kann. Und gerade dieser Umstand ist für die Technik von sehr grosser Bedeutung, da es für dieselbe vor allem darauf ankommt, den Verlauf irgend einer Erscheinung in allen Phasen unter allen möglichen in Betracht kommenden Umständen, wie sie sich in einem kontinuierlichen Betrieb abspielen, schon im Voraus bestimmen zu können. Wir betrachten in Folgendem nur die Thätigkeit des elektrischen Stromes und zwar in Lösungen, d. h. also die Einwirkung der Elektrizität auf ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Gemisch wenigstens zweier Substanzen, nämlich des Lösungsmittels und des gelösten Körpers. Die Elektrolyse geschmolzener Flüssigkeiten beschäftigt sich wesentlich mit einheitlichen Körpern oder einem Gemisch einander analoger Substanzen. Die Erscheinungen, die hier eintreten, sind viel weniger verwickelt, als diejenigen bei der Elektrolyse von Lösungen. Indessen sind die Gesetze, die diese Art der Elektrolyse beherrschen, bei der Schwierigkeit in der Durchführung derartiger Untersuchungen nicht so eingehend behandelt worden, wie bei den Lösungen.

Die grosse Erweiterung unserer Kenntnisse über die Elektrolyse vorzüglich wässriger Lösungen verdanken wir vor allem nächst Faraday auch Hittorf. Bemerkenswert ist die Klarheit in dem mustergiltigen Aufbau seiner während der Jahre 1853—1859 ausgeführten Untersuchungen, in denen er im wohlthuenden Gegensatz zu seinen Gegnern nur die Thatsachen allein berücksichtigt, nicht voreingenommen durch irgend welche Hypothesen, welche gerade seine Gegner hinderte, die Einfachheit der von ihm untersuchten Erscheinungen trotz ihrer Mannigfaltigkeit in äusserer Beziehung zu begreifen. Aufsteigend von einfacheren zu verwickelteren Elektrolysen, zeigt er, dass alle auf wenige grundlegende Gesichtspunkte zurückgeführt werden können. Mit jedem Tage wächst die Erkenntnis, wie viele Vorgänge, die für die aufblühende elektrochemische Technik von grösstem Werte sind, in ihrer Bedeutung schon von ihm erkannt worden sind. Auf den grundlegenden umfangreichen Untersuchungen dieses Pioniers für die Elektrolyse haben dann die folgenden Forscher weiter gebaut.

Unter Zuhülfenahme der rein physikalischen oder rein chemischen Konstanten der Lösungen, wie der des elektrischen Leitvermögens und der Reaktionsgeschwindigkeiten, ist dann Schritt für Schritt das weite Gebiet der Lösungen erschlossen worden. Die letzte Phase dieser fortschreitenden Entwickelung geschah im Jahre 1887 als Arrhenius zu der Aufstellung der durch ihre grosse Einfachheit so kühnen Vorstellung von der elektrolytischen Dissoziation der Salze in Lösungen geführt wurde, welche durch ihre leichte Anschaulichkeit den Überblick selbst über die verwickeltsten Gleichgewichtserscheinungen in den Lösungen ermöglichte.

Schaltet man in den Kreis einer galvanischen Leitung an irgend einer Stelle chemisch verschieden zusammengesetzte Körper ein, so werden diejenigen, die den Strom leiten, in mehrere Bestandteile zerlegt. Es sind das solche Verbindungen (Salze), die aus gleichen Äquivalenten ihrer Bestandteile zusammengesetzt sind, und die unter Einwirkung des Stromes in mindestens zwei Bestandteile,

Jonen, zerfallen, welche sich gesondert an den beiden Zuführungsstellen des Stromes, den Elektroden, ausscheiden. Die zwischen den Elektroden befindliche Lösung bleibt an allen Stellen unverändert.

Die sichtbare Trennung in die Jonen tritt nun freilich erst beim Durchgang des Stromes durch die Lösung ein. Indessen kann die Spaltung nicht erst durch den Strom hervorgerufen werden, da hierzu ein sehr grosser Arbeitsaufwand erforderlich ist, sondern muss schon durch den Vorgang der Auflösung des Salzes in einem Lösungsmittel zu einer leitenden Lösung bedingt sein. In einer Lösung befinden sich neben noch unzersetzten einfachen Molekülen oder Molekularkomplexen die freien Jonen. Das gegenseitige Mengenverhältnis dieser Bestandteile ist abhängig von dem chemischen Massengesetz, und ändert sich daher mit der Konzentration der Lösung. Der Zerfall in Jonen ist also nicht ein momentaner, der erst durch die Thätigkeit des Stromes zustande kommt. Die Wirkung des Stromes beruht lediglich darin, die Jonen zu richten und fortzuschieben, und zwar die einen, die Katjonen in Richtung des positiven Stromes zur Kathode, die Anjonen in entgegengesetzter zur Anode. Dieser Fortschiebung leistet das Lösungsmittel einen Widerstand (den Leitungswiderstand), der nur durch Verluste an elektrischer Energie überwunden werden kann. Dieselben sind von viel geringerer Grösse, als bei einer Spaltung in Jonen zur Überwindung der Anziehungskräfte der Atome nötig sein würde.

Die freien Jonen unterscheiden sich nach den bisherigen Annahmen von den freien Atomen, wie sie z. B. in den einatomigen Metalldämpfen vorhanden sind, nur dadurch, dass sie grosse elektrische Ladungen (96000 coulombs für jedes Jon) besitzen, auch wenn kein elektrischer Strom durch die Ladung geht. Durch die Annahme[1]) einer solchen Ladung werden die scheinbaren Schwierigkeiten, die sich der Annahme freier Jonen entgegenstellen, gehoben. Infolge ihrer Ladungen wirken die Atome mit ihrer freien Valenz nicht auf die Lösung ein. Diese Einwirkung wäre mit einer Umladung der Jonen verbunden, wozu aber keine Veranlassung vorliegt, da die Jonen im Gleichgewichte mit den übrigen Molekülen sind.

Noch vor wenigen Jahren wurde es vielen Chemikern, die gewohnt waren, nur von unzersetzten Molekülen in der Lösung sprechen zu hören, schwer, sich vorzustellen, dass freie Jonen in der Lösung existieren könnten, obwohl dieselben von den chemischen Gleichgewichtsgesetzen gefordert werden. Der Hauptwiderstand gegen die Dissoziationstheorie ist daher auch von chemischer Seite ausgegangen, während die Physiker sich viel schneller mit den neuen Anschauungen befreundeten. Doch glaube ich wohl, dass die Schwierigkeiten, die der Vorstellung sekreter, in ihrer Bewegung von einander und von den Molekülen bis zu einem gewissen Grade unabhängiger Atome, entgegenstehen, kaum grössere sind, als diejenigen, die überhaupt der Annahme des Vorhandenseins von Atomen und Molekülen entgegenstehen. Die Atomtheorie hat bei ihrer Aufstellung, als die Lehre von der kontinuierlichen Raumerfüllung die Chemie und Physik beherrschte, noch viel grösseren Widerspruch herausgefordert, als sie der Dissoziationslehre zu Teil wurde. Jetzt bereits ist indessen der Widerspruch, der sich von verschiedenen Seiten gegen die Theorie erhoben hatte, fast ganz verstummt, in Anbetracht des grossen Fortschrittes in der Erkenntnis der Thatsachen, die sich aus den experimentellen Bethätigungen und Erweiterungen der theoretischen Folgerungen der Dissoziationstheorie in ungeahnter Fülle ableiteten. In fast allen Ländern sind vor allen durch das thatkräftige Eintreten von Ostwald begeisterte Anhänger, besonders Physiker, für die Theorie eingetreten und auch die Chemiker haben sich zum grössten Teil mit der Theorie abgefunden. Schliesslich ist es ja für die wirklich stattfindenden Vorgänge gleichgültig, welche Vorstellung man sich von dem Zustand der Salze in den Lösungen macht. Die sämtlichen Vorstellungen beanspruchen keineswegs die wahren Verhältnisse darzustellen. Sie wurzeln alle in Annahmen über die Bewegung der Atome oder Moleküle, die mehr oder minder rein mechanisch kinetischer Natur sind und daher nur eine mehr oder weniger grosse Annäherung an die Wirklichkeit geben können. Indessen beruht doch der wahre Wert einer Hypothese nur darauf, dass man mit ihrer Hilfe möglichst viele Erscheinungen unter einfachen einheitlichen Gesichtspunkten zusammenfassen und möglichst viele neue Thatsachen auffinden und erklären kann. Und das leistet die Dissoziationstheorie in jeder Beziehung.

Wie gestaltet sich nun unter Annahme der Dissoziationstheorie die Bewegung der Jonen und damit der rein elektrolytische Vor-

[1]) Doch ist diese Annahme keine notwendige, wie Bucherer (diese Zeitschr. 1895. II. p. 49.) zu zeigen sucht. Es ist mit dem chemischen Massengesetz eher vereinbar, wenn die Jonen keine Ladungen haben. Auch in diesem Falle müssen sich neben unzersetzten Molekülen noch zersetzte, sich mit ihren Bestandteilen unabhängig von den übrigen, bewegende Moleküle vorfinden.

gang? Unter dem Einfluss des Potentials der in die Lösung hineingeschickten elektrischen Energie werden zunächst die Jonen ebenso wie Elementarmagnete gerichtet. Sobald sich die elektrische Energie durch die Flüssigkeit bewegt, und also ein Strom dieselbe durch fliesst, werden diese gerichteten Jonen fortbewegt, und zwar so, dass gleiche Elektrizitätsmengen eine äquivalente Anzahl von Jonen mit sich führt. (Faraday'sches Gesetz). Kommen die Jonen an die Elektroden, so geben dieselben ihre Elektrizität ab und gehen in den unelektrischen oder molekularen Zustand über.

Das Lösungsmittel selbst bleibt bei dem rein elektrolytischen Vorgang vollkommen unbeteiligt, da der Strom nur das gelöste Salz durchfliesst. Nur insofern, als mit dem Verhältnis der Menge des Lösungsmittels zu der des gelösten Körpers (der prozentischen Konzentration) auch die Konzentration der Jonen sich ändert, hat das Lösungsmittel einen Einfluss auf den elektrolytischen Vorgang, abgesehen von der Hemmung[1]), dem Widerstande, den dasselbe der Bewegung der Elektrizität gegenüber leistet. Mit steigender Verdünnung nimmt die Leitfähigkeit zu, indem bei der grösseren Menge des Lösungsmittels, um das chemische Gleichgewicht aufrecht zu erhalten, auch eine grössere Anzahl von Jonen in Lösung gehen muss. Aber erst bei sehr grosser Verdünnung tritt vollständige Spaltung in Jonen ein. Die Spaltung der Jonen, der Dissoziationsgrad, ändert sich für die verschiedenen Salze sehr verschieden mit der Verdünnung. Es kommen hier die Eigenschaften der beiden Jonen in Betracht, die das Salz bildet. Lösungen von solchen Salzen, die schon bei mässiger Konzentration fast vollständig in Jonen gespalten sind — und das sind die am häufigsten vorkommenden, wie Kochsalz, Chlorkalium, schwefelsaures Natrium u. s. w. — leiten sehr gut und bilden die eigentlichen Elektrolyte oder „Salze" (nach Hittorf). Lösungen, die wenig Jonen im gleichen Volumen Lösung, enthalten, sind schlechte Leiter, da sich die Elektrizität nur mit den Jonen zugleich bewegt und daher bei geringer Jonenkonzentration nur wenig elektrische Energie durch die Lösung hindurchkommen kann.

[1]) Es ist wahrscheinlich, dass diese Hemmung nicht aus rein mechanischen Gründen, durch den Widerstand des Lösungsmittels gegen seine Durchdringung, bedingt ist. Vielmehr wirken ausser der mechanischen Reibung wahrscheinlich auch die Anziehungskräfte mit, welche die Salzteilchen von einander und von den Teilchen des Lösungsmittels erfahren. Dadurch wird die Jonenbeweglichkeit verringert. Die Jonen sind bei konzentrierteren Lösungen nicht als absolut frei anzusehen, ebenso wenig, wie die Moleküle der Gase gemäss der kinetischen Gastheorie.

Nichtelektrolyte oder Isolatoren giebt es in Lösungen im strengen Sinne überhaupt nicht. Selbst bei einheitlichen reinen Flüssigkeiten lässt sich die Jonenbildung, wenn auch nur spurenweise nachweisen. Nach den chemischen Gleichgewichtsgesetzen müssen überall neben unzersetzten Molekülen auch Jonen bestehen, besonders bei Lösungen. Wasser selbst ist daher auch in Jonen gespalten und zwar stellt sich die im Liter Wasser bei 20° vorhandene Menge Knallgass (Wasserstoff- und Hydroxylionen) zu etwa $0{,}3 \cdot 10^{-27}$ Grammmoleküle pro Liter. In diesem geringen Grade beteiligt sich auch das Wasser an der Leitung des elektrischen Stromes. Für die Praxis sind die meisten organischen Verbindungen als Nichtelektrolyte anzusehen, da die Zahl ihrer Jonen verschwindend klein ist.

Doch noch ein anderer Umstand bedingt die Leitfähigkeit einer Lösung. Vergleichen wir äquivalente Lösungen von Salzen, die auch gleich dissoziiert sind, z. B. Chlornatrium und Chlorkalium, so ist der Widerstand dieser Lösungen nicht gleich gross. Da die Jonen als bewegte Körperchen betrachtet werden, so besitzen dieselben auch verschiedene Geschwindigkeiten. Es liegt in der Natur der Sache, dass Jonen mit grosser Beweglichkeit (Wasserstoff, Hydroxyl) den Strom besser leiten, als solche mit kleiner (Alkalimetalle und andere Metalljonen). Schnellere Jonen können in der gleichen Zeit durch den gleichen Querschnitt, wenn sie in äquivalenter Menge vorhanden sind, mehr elektrische Energie transportieren, als langsam sich bewegende. Die grösste Geschwindigkeit besitzt das Wasserstoffjon, für welches Kohlrausch eine Geschwindigkeit von etwa $^3/_{1000}$ cm[1]) in der Sekunde in ganz verdünnter Lösung berechnet hat, ihm folgt das Hydroxyljon mit etwa $^2/_{1000}$ cm. Bei stärkeren Konzentrationen sind die Geschwindigkeiten kleiner.

Nun werden aber durch den elektrischen Strom die Jonen nicht in gleiche Richtung, sondern in zwei entgegengesetzte geführt, die einen zur Kathode, die anderen zur Anode. Die natürliche Folge davon ist die, dass, wie Hittorf zuerst einwurfsfrei nachwies, Konzentrationsänderungen in der Lösung an den Elektroden auftreten müssen. Hierbei bleibt die mittlere Zone der Flüssigkeit völlig unverändert, da die Jonen sich überall in der Flüssigkeit mit gleicher Geschwindigkeit be-

[1]) Diese geringe Geschwindigkeit der Jonen bedingt auch den sehr langsamen Verlauf der Diffusionserscheinungen, wie sich aus dem Zusammenhang zwischen elektrischen und Diffusionserscheinungen experimentell und aus der Nernstschen Diffusionstheorie ergieht, die für den Ausbau der Ansichten über den Zustand der Salze entscheidende Bedeutung gewonnen hat.

wegen und daher ebenso viel Jonen in beiden Richtungen in einen bestimmten Querschnitt eintreten, wie ihn auf der anderen Seite verlassen. Chemische Veränderungen sind mit dieser Konzentrationsänderung nicht verbunden. Haben wir eine lösliche Anode und scheidet sich das Jon an der Kathode unverändert ab, so ist der Endeffekt dieser Konzentrationsänderung eine Anhäufung von Salz an der Anode. Scheinbar wird also das Salz von der Kathode zur Anode geführt. Im praktischen Betrieb wird man nur selten direkt diese Konzentrationsänderungen bemerken können, da nur in unbewegten Elektrolyten, in denen sich keine Wirbelströmungen ausbilden können, sich diese Änderungen auch während der Dauer der Elektrolyse erhalten können. Meistenteils sind aber die Anordnungen derartig, dass solche Störungen eintreten können. Fast bei jeder Elektrolyse findet, schon veranlasst durch Temperaturströmungen infolge der in der Strombahn entwickelten Joule'schen Wärme, Vermischung der Schichten mit verschiedenem Salzgehalt statt. Ist aber derartiges ausgeschlossen, so können sich nur durch die sehr langsam vor sich gehende Diffusion die Konzentrationsänderungen allmählich durch einen grösseren Teil der Elektrolyte ausbreiten.

Den einfachsten und daher typischen Fall einer Elektrolyse, wo nur rein elektrolytische Vorgänge stattfinden können, hat Hittorf in der Elektrolyse des Kupfervitriols zwischen horizontal über einander liegenden Kupferelektroden gegeben. Es war dies der erste Versuch, den Hittorf auf diesem Gebiet veröffentlichte. In seinem Apparate ist jede Störung durch sekundäre Vorgänge ausgeschlossen (in Fig. 1 skizziert). Der Apparat be-

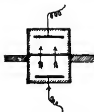


Fig. 1.

stand im wesentlichen aus zwei Glaszylindern die genau auf einander passend aufgeschliffen waren, sodass, wenn sie übereinander geschoben wurden, keine Flüssigkeit verloren gehen konnte. In der unteren Hälfte befand sich die Anode, in der oberen, über der Anode, die Kathode. Von der Kupferanode löste sich ebensoviel Kupfer, wie sich an der Kathode abschied. Bei längere Zeit (4 Stunden etwa) andauernder Elektrolyse konzentrierte sich die Lösung unten schon beträchtlich, während oben Verdünnung eintrat. Infolge des grossen Querschnitts der Lösung waren lokale Temperaturerhöhungen und damit Strömungen vermieden. Durch das grosse spezifische Gewicht der Metallsalzlösung war auch ausgeschlossen, dass die konzentriertere untere Schicht vom Boden in die Höhe gewirbelt wurde. An der Trennungsstelle der Zylinder, also etwa in der Mitte, war nach beendeter Elektrolyse keine Veränderung eingetreten. Es wurde alsdann der eine Zylinder über den andern fortgeschoben, auf eine in gleicher Höhe mit dem abgeschliffenen Rand des unteren Cylinders befindliche Glasplatte; und dann mit samt der Platte umgekehrt, sodass nichts von der Lösung verloren ging, darauf gewogen und analysiert. Mit Einschluss des abgeschiedenen Kupfers erhielt man so den Verlust an Kupfervitriol, bezw. Kupfer. In Bruchteilen des nach dem Faraday'schen Gesetz gemäss der Stromintensität ausgeschiedenen Kupfers waren 0,325 Teile Kupfer (auf ein Äquivalent zersetzten Kupfers) von der Kathode zur Anode gewandert. Der Rest von 0,675 Teilen entfällt auf die Wanderung der äquivalenten SO_4-Menge, sodass das SO_4-Jon etwa $^{675}/_{325}$, also etwa zweimal so schnell wandert, als das Cu-Jon.

Wir erhalten bei fast allen Salzen in mässiger Konzentration, wofern man eine solche Anordnung trifft, dass keine chemischen Umsetzungen stattfinden können, dasselbe Bild, wie beim Kupfervitriol, nämlich die Ausbildung einer konzentrierten unteren Schicht an der Anode, einer mittleren, unveränderten Zone und einer oberen verdünnten Kathodenschicht. Und diese Schichtenbildung bleibt, besonders bei Schwermetallsalzen sehr lange erhalten, wobei sich freilich öfters nur schwierig die Störungen durch die in verästelter Form auf der Kathode sich abscheidenden Metalle, wie Silber, Zink, Cadmium, Blei, Thallium u. s. w. vermeiden lassen.

Durch die Stromstärke wird die Überführung nicht beeinflusst, durch die Temperatur nur in geringem Grade. Es ist eine sehr merkwürdige Erscheinung, dass sich bei höherer Temperatur die verschiedenen Jonengeschwindigkeiten möglichst ausgleichen, indem die Wanderungsgeschwindigkeiten, d. h. die Bruchteile des ausgeschiedenen Äquivalentes, Kation und Anion, die gewandert sind, fast gleich werden und daher die sogenannten Überführungszahlen für die verschiedenen Jonen sehr verschiedener Salze sich der Zahl 0,5 nähern. Der Wert 0,5 bedeutet, dass ebenso viel des einen Jons nach

der einen, wie von dem anderen nach der anderen Seite gewandert ist. Mit steigender Verdünnung nähern sich die Überführungszahlen einer konstanten Grenze, welche übrigens schon bei ziemlich beträchtlichen Konzentrationen (in Gegensatz zu den Leitvermögen etwa für $^1/_{10}$ Normal-Lösungen) erreicht wird.

In stärker konzentrierten Lösungen werden die Verhältnisse verwickelter, indem zum Teil die Überführungszahlen grösser als 1 werden. Es erscheint z. B. bei den Jodiden und Chloriden des Zinks und Cadmiums mehr Jod, bezw. Chlor an der Anode, als einem Äquivalente des ausgeschiedenen Metalles entspricht, während an der Kathode durch die entsprechenden Verluste eine sehr grosse Verdünnung, bisweilen die Bildung reiner Wasserschichten eintreten kann. Es wandert dann nicht mehr das einfache Jod, Chlor, Zink und Cadmium-Jon, sondern ein Komplex, wie etwa Cd_2J_6 als Anion und das einfache Cd-jon als Kation. Doch ist nicht ausgeschlossen, dass diese Erscheinungen auch darauf beruhen, dass ein Teil des Lösungsmittels gleichfalls wandert.

Die Bestimmung der Konzentrationsänderungen selbst, bei denen es einzig und allein darauf ankommt, die Flüssigkeit an einer noch unveränderten mittleren Stelle in zwei getrennt zu analysierende Schichten zu zerlegen, ist weniger von technischem, als von wissenschaftlichem Interesse. Durch derartige Untersuchungen lassen sich nämlich die Jonen von Salzen und damit die Konstitution der betreffenden Verbindung unzweideutig feststellen. Das ist von besonderer Bedeutung für komplexe anorganische Salze, wie Cyanide, Metalloxalate, Metallammoniak-Verbindungen. Für die Technik selbst sind an sich nur die Überführungen in konzentrierten Lösungen von grösserer Wichtigkeit, die aber verhältnismässig wenig untersucht worden sind.

Die Änderungen sind zum Teil sehr beträchtlich und werden vielfach in ihrer Wirkung unterschätzt. Bei sehr starken Konzentrationen können sehr leicht Salze auf der Anode auskrystallisieren, oder sich so verdünnte Lösungen, bezw. sogar dünne Wasserschichten an der Kathode bilden, dass sehr grosse Übergangswiderstände eintreten, ein Verhalten, das in dem Betrieb schon mehrfach beobachtet worden ist. Von dem Material der Elektroden sind die Überführungen unabhängig. Es ist also gleichgültig, ob lösliche oder unlösliche Anoden aus Platin bezw. Kohle benutzt werden.

Die Konzentrationsänderungen, die durch die Überführung hervorgerufen werden, sind leicht sichtbar zu machen. Bei Kupfervitriol, Chlorkobaltlösungen und anderen farbigen Metallsalzen sind sie in der oben beschriebenen Anordnung durch die Änderung in der Färbung der verschiedenen Schichten, der Anoden- und Kathodenlösung zu erkennen. Wenn man in ein vertikales, durch einen Kork verschlossenes Rohr mit Kupfervitriollösung zugespitzte Drähte aus Kupfer als Elektroden einführt, so sieht man, wenn sich die Anode oben befindet, die schwerere Anodenflüssigkeit in feinen Strömen herabsinken, die sich als Schlieren infolge des verschiedenen Brechungsvermögens von der unveränderten Flüssigkeit unterscheiden. Auch die Rippenbildungen[1]), die man in den Silber- und Kupfervoltametern bei stärkeren Strömen beobachten kann, verdanken ebenso wie manche Rippungen, die bei galvanoplastischen Niederschlägen oder bei Raffinierung von Metallen auftreten, ihre Entstehung dem Herunterfliessen stärkerer Lösungen von Stellen der Anode, die höher gelegen sind als die Stellen der Kathode, zu denen dann die entsprechenden Stromlinien hinführen.

B. Die sekundären Erscheinungen bei der Elektrolyse.

a. Die chemischen Veränderungen an den Elektroden.

Der rein elektrolytische Vorgang bei jeder Elektrolyse besteht gemäss des im ersten vorhergehenden Abschnitt Entwickelten darin, dass der elektrische Strom die Jonen des Elektrolyten in verschiedener Richtung und mit verschiedener Geschwindigkeit bewegt und die Jonen unter Abgabe der mitgeführten Elektrizität an die Elektroden in den elektrisch neutralen Zustand übergehen. Von den Elektroden wird die Elektrizität alsdann weiter geleitet. Diese Vorgänge treten in jedem Falle ein, ob nun in Wasser gelöste Elektrolyte oder geschmolzene Elektrolyte, ob einfache Körper oder gemischte elektrolysiert werden. Über diese primären, von jedem sonstigen Vorgang in der Flüssigkeit vollkommen unabhängigen Vorgänge, durch welche alle Salzlösungen in gleicher Weise verändert werden, lagern sich indessen Erscheinungen mehr zufälliger Natur, die nicht notwendig mit der Elektrolyse an sich verbunden sind. Diese sekundären Prozesse sind je nach der Natur des Elektrolyten, der physikalischen und chemischen Beschaffenheit der Lösung (Temperatur, Konzentration u. s. w.) der Anordnung (Form und Gestalt der benutzten Apparate, Material und Form der Elektroden) sehr verschieden. Hierdurch werden die elektrolytischen Erscheinungen sehr mannig-

[1]) Vgl. U. Behn, Wied. Ann. 1894, 51, 105 u. diese Zeitschr. I. 29.

faltig und die Endzustände nach längerer Elektrolyse namentlich im Betriebe verwickelt und schwer zu übersehen. Im Folgenden wollen wir die Bedeutung und den Einfluss der verschiedenen, den Endzustand bedingenden Faktoren näher betrachten.

Die wichtigsten sekundären Erscheinungen sind die chemischen Vorgänge an den Elektroden, die von der chemischen Beschaffenheit der zu zersetzenden Salzlösung in erster, von der Beschaffenheit der Elektrode in zweiter Linie abhängen. Dieselben finden nur in der Nähe der Elektroden statt. Die Lösung zwischen den Elektroden bleibt während der Elektrolyse unverändert. Die Vorstellungen, die man sich zur Zeit von dem Wesen der Vorgänge an den Elektroden macht, sind etwa folgende[1]): Die Jonen zerfallen je nach ihrem Verhalten bei der Abgabe von Elektrizität an die Elektroden in zwei Klassen. Beschränken wir uns auf wässerige Lösungen z. B. von Kochsalz oder Kupfersulfat, so sind neben unzersetzten Molekülen noch die Jonen der Salze: Na und Cl, bezw. Cu und SO_4 vorhanden; ausserdem aber noch Wasserstoff und Hydroxylionen, wenn auch in sehr geringem Grade, infolge der elektrolytischen Dissoziation des Lösungswassers. Nun besitzen aber die verschiedenen Jonen eine verschiedene Lösungstension, bezw. Haftintensität für Elektrizität. Die einen Jonen geben mehr oder weniger schwer ihre Elektrizität ab als die andern; haben also eine grössere oder geringere Haftintensität. Ein Salz, dessen Jonen eine grosse Haftintensität oder Lösungstension in Lösungen besitzen, wird leicht in den Jonenzustand übergeben, also stark dissoziiert sein. Sind mehrere positive oder negative Jonen gleichzeitig vorhanden, so scheidet sich dasjenige mit der geringsten Lösungstension[2]) zuerst aus. Je nachdem die Jonen eine grössere oder geringere Tension als die gleichzeitig in Lösung anwesenden H- oder OH-Jonen besitzen, werden dieselben demnach in Lösung bleiben (Na), oder sich unter Abgabe der Elektrizität in elektrisch neutralem Zustand abscheiden und zwar gasförmig (Cl) oder fest als Metall (Cu). Die Kationen mit geringer Tension kommen solchen Elementen zu, welche das Wasser für gewöhnlich nicht zersetzen können, hierzu gehören ausser den edlen Metallen, noch die meisten Schwermetalle. Von Anionen fallen unter diese Gruppe Cl, Br, J, Cyan. Die anderen Jonen, wie diejenigen der das Wasser zersetzenden Metalle (Alkali- und Erdalkalimetalle) oder die komplexen Jonen, wie NH_4, SO_4, NO_3 besitzen eine grössere Lösungstension als die Wasserjonen, und bleiben daher in Lösung, während sich das H- oder OH-Jon umladet und alsdann gasförmig entweicht. Das Endergebnis einer solchen Elektrolyse ist daher die scheinbare Zersetzung des Wassers.

Man müsste an sich aber annehmen, dass, weil abgesehen von dem Falle, wo ein Gemisch von Säure oder Lauge mit Salz zersetzt wird, nur wenig H- oder OH-Jonen vorhanden sind, auch die Abscheidung der letzteren nur in geringem Grade stattfinden dürfte. Sobald indessen die ersten elektrischen Energiemengen z. B. an die Kathode abgegeben sind, laden sich auch die wenigen noch vorhandenen H-Jonen um. Wenn dieselben aus der Lösung verschwinden, muss von neuem, um das chemische Gleichgewicht aufrecht zu erhalten, Wasser elektrolytisch dissoziiert werden. Es erscheinen neue H-Jonen, die sofort wieder verschwinden, und OH-Jonen, die an der Kathode bleiben, und zwar im Verhältnis zu der durch die Lösung gegangenen Elektrizitätsmenge. Dieselben werden durch die in der Lösung zurückgebliebenen Jonen mit grosser Tension, wie K, Na u. s. w. neutralisiert. Diese Neubildung der H- und OH-Jonen erfolgt freilich als chemische Reaktion zur Herstellung eines Gleichgewichts nur mit der den Reaktionen zukommenden zwar sehr grossen, aber doch nicht unendlich grossen Geschwindigkeit. Unter Umständen kann daher diese Umladung nicht vollständig stattfinden.

Die Wirkung der Elektrolyse ist daher an der Kathode die Bildung von Lauge unter Entwicklung von Wasserstoff. An der Anode verschwinden in ähnlicher Weise äquivalente Mengen von OH-Jonen, die sich in nicht gespaltenes Wasser und Sauerstoff umlagern ($2\,OH = H_2O + O$), während der Wasserstoff als Jon in Lösung bleibt und daher Säure an der Anode, wofern dieselbe unlöslich ist, erscheint, z. B. Schwefelsäure an Platinelektroden. Doch finden an den Anoden leicht noch weitergehende Umsetzungen statt. Auch Anionen mit kleiner Lösungstension scheiden sich nicht immer in vollem Äquivalent aus, sondern unterliegen Umsetzungen, z. B. Cl (Bildung von HCl, HClO).

Es findet meistenteils nur bei solchen Substanzen, deren Kationen grössere Tension als der Wasserstoff, bezw. deren Anionen bei unlöslichen Elektroden grössere Tension als das OH-Jon besitzen, chemische Umsetzung statt. An der Elektrizitätsleitung, d. h. dem Transporte der Elektrizität durch die Flüs-

1) Vgl. Le Blanc, diese Zeitschr. 1894. I, 141.

2) Wie dieselbe bestimmt wird, siehe B. Neuman, Zeitschr. f. physik. Chem. 1894. 14, 223. H. Goodwin, Zeitschr. f. physik. Chem. 1894. 13, 577 u. diese Ztschr. I. 73. Vgl. Ostwald, Handbuch (2) II, 1893. 1, 948.

sigkeit beteiligen sich alle Salze gleichmässig, unabhängig von der Tension der Jonen, bei dem Transport der Elektrizität von der Flüssigkeit in die Elektroden hinein dagegen auch das Lösungsmittel. In gewissem Sinne kann man diese Umladungserscheinungen, welche die chemischen Umsetzungen bedingen, noch zu den primären Vorgängen der Elektrolyse rechnen; zu den allgemeinen elektrischen Erscheinungen gehören sie indessen nicht.

Diese neuen, auf Grund der elektrolytischen Dissoziationstheorie entwickelten Anschauungen über das Wesen der chemischen Vorgänge bei der Elektrolyse ermöglichen, worauf hier aber nicht näher eingegangen werden kann, in konsequenter Durchführung die Berechnung der elektromotorischen Wirksamkeit der Ketten, wie zuerst Ostwald (2. Auflage seines mustergiltigen Handbuches) nachwies. Es wird auf dem angedeuteten Wege ein Problem gelöst, um das sich seit Volta so viele hervorragende Forscher vergeblich bemüht hatten. Der weitere Ausbau dieser so fruchtbaren Entwickelungen lässt schon jetzt erkennen, dass wir in Kürze in den Stand gesetzt sein werden, die Umlagerung der Jonen unter Einwirkung der verschiedensten äusseren Umstände, wie Konzentration, Temperatur u. s. w. bei den verschiedensten Elektrolyten quantitativ vorherberechnen zu können, was für die Praxis von sehr grosser Bedeutung ist.

Von den mannigfachen Umsetzungsmöglichkeiten, die durch die Umlagerungen infolge des verschiedenen Verhaltens der Jonen bei Abgabe der Elektrizität zu Stande kommen und die besonders für die Anionen mit chemischen Umsetzungen verknüpft sind, wollen wir nur einige charakteristische Fälle hervorheben. Im übrigen sei auf die ausführlichen Handbücher, besonders auf Wiedemann, Elektrizität. II. Aufl. Bd. II, p. 498 ff. verwiesen. In wie weit alle diese Zersetzungs-Erscheinungen bisher zur technischen Darstellung der verschiedensten chemischen Produkte benutzt werden, lässt sich ebenfalls nicht in dem Rahmen dieses Aufsatzes auseinandersetzen.

Zunächst kann, wie wir schon sahen, die Umsetzung eine derartige sein, dass die Jonen mit geringer Haftintensität sich unter Abgabe der Elektrizität zu Molekülen vereinigen und sich in festem oder gasförmigem Zustand abscheiden. Das ist der Fall bei der gewöhnlichen Metallabscheidung für Schwermetallsalze, ferner bei Cl und Br. Besonders merkwürdig ist die Umwandlung des Cyan-Jon in festes Paracyan und Cyangas. Aber auch Jonen mit grösserer Haftintensität als diejenigen des Wassers können sich in chemisch unverändertem Zustand abscheiden, unter Einwirkung spezieller Elektroden. Alkalisalze entwickeln zwischen Quecksilberelektroden keinen Wasserstoff, wenigstens nicht sofort. Das Metall als solches geht in die Elektrode und wird von derselben gelöst (Amalgambildung). Es scheint also durch die Gegenwart des Quecksilbers bezw. der geringen Menge Quecksilberionen, die in Lösung gehen, die an sich ja immer an Grenzflächen in Wirkung tretende Lösungstension des Alkali-Jon verändert zu sein. Die Abscheidung ist indess nicht der Metallabscheidung analog, da keine sichtbare Abscheidung eintritt. Das Metall bleibt immer im Amalgam als Jon in Lösung und unterliegt (Verteilung des eindringenden Metalles in den verschiedenen Schichten des Quecksilbers) den Diffusions- und osmotischen Gesetzen. Es besteht ein Gleichgewichtszustand zwischen den zwei mit einander nicht mischbaren Lösungen, die einen gemeinsamen Bestandteil, das Alkalijon (gelöst in Wasser und in Quecksilber) enthalten. Solche Mischungen gehorchen den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts, besonders den Verteilungsgesetzen eines Stoffes zwischen verschiedenen Lösungsmitteln. Ändert sich die Konzentration des Stoffs in der einen Lösung, so ändert sich auch diejenige in der zweiten, und zwar mit einer den Reaktionen zukommenden Geschwindigkeit. Wenn das Amalgam eine bestimmte Menge des Alkalijon enthält, d. h. die Oberfläche des Quecksilbers an Kalium z. B. gesättigt ist, wobei die tieferen Schichten wegen der geringen Diffusionsfähigkeit wohl kaum etwas von dem Metalle enthalten werden, so ist das Gleichgewicht gestört und es tritt daher[1]) nach einiger Zeit, 4—15 Min., eine Umsetzung, unter Entwicklung von Wasserstoff ein. Diese Zeit hängt von der Natur des Salzes, der Konzentration und der Temperatur ab.

Diese Umladungsvorgänge und die Möglichkeit der Modifizierung der Lösungstension bedürfen aber noch sehr der eingehenden wissenschaftlichen Untersuchung. Die Abhängigkeit dieser Erscheinungen von den äusseren Bedingungen ist noch nicht genügend erforscht worden. Indessen ist schon ein Fortschritt für die Technik durch die Erkenntnis erzielt worden, dass sich die Lösungstension zweier gleichzeitig in Lösung befindlicher Jonen verändern kann. Zwei geringere Tension als das Wasserstoffjon besitzende Metalljonen scheiden sich nicht bei jeder beliebigen elektromotorischen Kraft zusammen

[1]) Vgl. Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. 1893. 11, 805.

aus. Durch allmähliche Steigerung der E. M. K. lassen sich die Metalle nach einander aus den verschiedensten (neutralen, sauren, alkalischen) Lösungen abscheiden und damit von einander trennen.[1]) Bei der niedrigsten E. M. K., bei der überhaupt eine Abscheidung eintritt, scheiden sich diejenigen Jonen aus, deren Lösungstension gleich ist oder mit innerhalb derjenigen liegt, welche der angewandten E. M. K. und der Natur der benutzten Elektrode, dem Lösungsmittel und der Anzahl der vorhandenen Metalljonen entspricht. Bevor diese Spannung erreicht wird, scheidet sich Wasserstoff, neben Spuren der Metalljonen ab, der eine entgegengesetzte E. M. K. erzeugt, die Polarisation, wodurch der Strom unterbrochen wird. Die Abscheidung von Legierungen also von einem Gemisch von Metallen hängt von denselben Umständen (E. M. K., Stromdichte, Konzentration) ab, durch die sich die Tensionen ändern können. Die einzelnen Bedingungen der Abscheidung sind aber noch nicht genügend bekannt.

Bei Jonen mit grösserer Tension treten für gewöhnlich Umsetzungen ein. Es entwickelt sich Wassersoff und Sauerstoff und es wird daher das Wasser scheinbar zersetzt. In der Nähe der Elektroden sammeln sich Säure und Basis an. Da aber die Haftintensität keine absolute Grösse ist, sondern mit den äusseren Gleichgewichtsbedingungen variiert, so gelingt es auch, einige Metalle, wie Fe und Al, und sogar die Alkalimetalle K, Na, Mg mit ihren sehr grossen Tensionen, letztere allerdings nur bei sehr grosser Stromdichte aus der wässrigen Lösung auszuscheiden. Hierbei kann aber ausser der Herabsetzung der Tension als solcher noch folgender Umstand mitwirken. Die Abscheidung von Wasserstoff, wie sie gewöhnlich beobachtet wird, ist bedingt durch die Neubildung von Wasserstoff- und Hydroxyljonen aus dem nicht elektrolytisch gespaltenen Wasser. Die elektrolytische Dissoziation des Wassers ist aber ein chemischer Reaktionsvorgang und bedarf zu ihrer Ausbildung eine gewisse, wenn auch sehr kleine Zeit. Wird die Stromdichte zu gross und müssen daher in relativ kurzer Zeit sehr viel Wasserstoffjonen die elektrische Energie zur Kathode überführen, so reicht die Reaktionsgeschwindigkeit nicht aus, um die nötige Anzahl H-Jonen an den Elektroden neu zu bilden. Die Elektrizität wird also aus der Lösung an die Elektrode durch die Katjonen K, Na, Al übergeführt. Dieselben scheiden sich alsdann (also auch bei Abwesenheit von Quecksilber) als Metalle in elektrisch neutralem Zustand ab.

[1]) Vgl. Freudenberg, Zeitschr. physik. Chem. 12, 97, 1893.

Der Einfluss der Stromdichte und der Konzentration bewirkt auch, dass Metalle wie Mo, Pd u. s. w. bald als Oxyde, bald als Metalle, bald sich überhaupt nicht abscheiden. Ebenso scheint eine Veränderung der Lösungstension der Abscheidung des Kupfers aus Kupferchloridlösungen, bald als Metall, bald in Form des Kupferchlorürs zu Grunde zu liegen.

Der entgegengesetzte Fall ist der, dass bei grosser Stromdichte Metalljonen mit kleiner Tension, wie Kupfer, sich nicht mehr vollständig abscheiden, sondern sich daneben Wasserstoff, trotz seiner sonst relativ sehr grossen Tension abscheidet. Hier reicht die Jonengeschwindigkeit[1]) nicht aus (eine Neubildung der Kupferjonen als solche kann kaum in Frage kommen), um die nötige Anzahl Kupferjonen an die Elektroden zu führen. Es müssen daher ausser den Kupferjonen noch die Wasserstoffjonen des Wassers den Elektrizitätstransport vermitteln.

In ähnlicher Weise, wie die ausschliessliche Abscheidung des Wasserstoffs aus Alkalisalzlösungen, trotzdem derselbe nur in geringen Mengen als Jon in der Lösung vorhanden ist, erfolgt die Abscheidung anderer nur in sehr geringem Masse vorhandenen Katjonen aus einem Gemisch. Besonders charakteristisch für diese Fälle ist die Zersetzung des Kaliumsilbercyanids. Aber auch andere Doppelcyanide, sowie complexe Salze, wie Doppeloxalate und -Chromate, Ammonium oder die Amidgruppe enthaltende Metallsalze zeigen derartige Erscheinungen. Das Cyanid zerfällt in $^1/_{20}$ Normal-Lösung nach Untersuchungen von Morgan[2]) fast vollständig in die Jonen K und Ag $(CN)_2$. Letzteres zerfällt zu 5 % in unzersetztes AgCN und das Jon CN. Schliesslich kommen aber noch auf etwa 100 Millionen unzersetzte AgCN Moleküle ein in Ag und CN dissoziiertes Molekül. Auch Kaliumeisencyanid enthält freie Eisen- und Cyanjonen in sehr geringem Masse.

Durch die Elektrolyse erfolgt bei dem Silbersalz die Abscheidung des Silbers. Es genügt die der Grössenordnung nach etwa mit der Dissoziation des Wassers in Salzlösungen übereinstimmende Spaltung in Silber und Cyanjonen, um das Silber allein zur Ausscheidung zu bringen. Wasserstoff scheidet sich hier nicht ab, weil derselbe grössere Lösungstension besitzt. In diesen und ähnlichen Fällen, wo zwar die Schwermetalljonen Ag, Ni, Co, Zn nur in geringer Zahl vorhanden sind, sich aber aus-

[1]) Aus der kritischen Stromdichte, bei der diese H-Abscheidung zuerst auftritt, kann man daher die Jonengeschwindigkeit bestimmen. Vgl. C. L. Weber, Zeitschr. physik. Chemie 4, 182, 1889.

[2]) Zeitschr. physik. Chemie 1895. 17, 513.

schliesslich ausscheiden[1]), erfolgte die Abscheidung glatt, gleichmässig und fast spiegelnd, ohne jede Unregelmässigkeit, während bei der gewöhnlichen primären Ausscheidung von Metallen aus einfachen Salzen bekanntlich zahlreiche Störungen eintreten können. Für die Praxis sind diese „sekundären“ Abscheidungen (es erfolgt in jedem Moment erst die Neubildung der Metalljonen, die sich im folgenden Moment abscheiden) von grosser Bedeutung. Beruht doch auf dieser Art der Abscheidung ein grosser Teil der galvanoplastischen Methoden. Im Hinblick auf diese ist daher von grossem Interesse nicht blos die Zerlegung der komplexen Salze in ihre primären Jonen, sondern auch die weitere Zerlegung der komplexen Jonen in weitere einfache Teile. Es bietet sich hier der Forschung ein weites Feld, wenn sie die Abhängigkeit dieser sekundären Umlagerungen, (bei denen aus einem Jonengemisch gerade nur die in kleiner Zahl anwesenden Jonen mit geringer Lösungstension ausgeschieden werden), von den äusseren Umständen, wie Temperatur, Konzentration, Stromdichte untersuchen würde. Es werden nicht in jedem Falle die gleichen Zersetzungen und damit dieselben elektrolytischen Abscheidungen eintreten. Freilich sind derartige Untersuchungen mit grossen experimentellen Schwierigkeiten verknüpft, da dieselben noch einen weiteren Ausbau der sehr genauen Messmethoden erfordern, die sich aus den Anschauungen der elektrolytischen Dissoziationstheorie ableiten.

In Zusammenhang mit dieser eigentümlichen sekundären Abscheidung von Schwermetallen steht vielleicht auch die gute Abscheidung gewisser Metalle aus den stark konzentrierten Lösungen ihrer einfachen Salze bei höherer Temperatur. Es sind in diesen Fällen wahrscheinlich, ähnlich wie beim Chlorcadmium nach Hittorf, in überwiegendem Masse komplexe Moleküle (Doppelmoleküle) des Salzes in der Lösung vorhanden, während die einfachen Jonen nur wenig vertreten sind, wodurch Abspaltung komplexer Jonengruppen erfolgen könnte.

Der häufigste Fall der chemischen Umsetzung als sekundärer Folge der Elektrolyse ist der, dass die sich abscheidenden Jonen sich mit dem Stoffe der Elektroden oder dem Lösungsmittel umsetzen. Da die Art der Jonenabspaltung von der Konzentration abhängt, so tritt oft (in gewisser Analogie mit den komplexe Moleküle bildenden Salzen) der Fall ein, dass bei verschiedenen Konzentrationen an der Anode verschiedene Spaltungen eintreten, die Anlass zur Bildung sehr eigentümlicher chemischer Verbindungen geben. Bei löslichen Elektroden tritt auch in einzelnen Fällen eine Änderung des Äquivalents ein. Während einzelne Eisen-, Kupfer-, Quecksilber-, Gold- und Antimonsalze in konzentrierten Lösungen ausschliesslich Jonen mit doppelter Kapazität für die Elektrizität (2wertige Jonen) in Lösung senden, werden dieselben mit steigender Verdünnung stufenweise in 2 einwertige Jonen zerlegt. Doch auch der umgekehrte Fall ist denkbar, wie W. Bolton[1]) für das Doppelsalz aus $CuCl_2$ und $NaCl$ gezeigt hat. Hier findet indessen allmählich Zerlegung in das einfache Kupferchlorid mit 2wertigen Cu-Jonen und $NaCl$ statt. In konzentrierter Lösung ist wahrscheinlich das Kupfer nicht vorwiegend Jon, sondern scheidet sich nur, wie bei den Cyaniden das Silber, sekundär ab.

Die Folge solcher allmählichen Zerlegungen ist die, dass sich an der Anode auf die gleiche Elektrizitätsmenge sehr verschiedene Metallmengen lösen, und sich dementsprechend auch die Metalle in verschiedenen Äquivalenten abscheiden. Dieses Verhalten kommt bei der direkten Lösung der Metalle aus Erzen und bei der Metallraffinierung sehr in Betracht. Auf den Zusammenhang mit einer etwaigen Änderung der Lösungstension der einfachen Metalljonen sind diese Erscheinungen noch nicht untersucht worden.

Bemerkenswerte Fälle von Umsetzungen sind die Bildung von hohen Oxydationsstufen verschiedener Metalle der Eisen- und Platingruppe durch die Elektrolyse, die an sich wenig beständig sind und daher auf rein chemischem Wege nicht zu erhalten sind. Hierzu gehört die Bildung des eisensauren Kalis K_2FeO_4 bei der Elektrolyse der Kalilauge zwischen Eisenelektroden. Ebenso können Kobalt und Chrom in ihrer höchsten Valenzstufe ohne Schwierigkeiten nur elektrolytisch erhalten werden.

Sehr oft wirken die sich abscheidenden Wasserstoff-, bezw. Hydroxyljonen auf die Lösung ein. Bei HNO_3 können neben Wasserstoff sich salpetrige Säure, Stickoxyde und Ammoniak bilden. Das Hydroxyljon geht, wie wir oben sahen, in unzersetztes Wasser und freien Sauerstoff über. Dieser letztere modifiziert sich bei Gegenwart von Chromsäure oder Schwefelsäure (Bildung von Ozon durch Zusammenlagerung der O-Atome und Wasserstoffsuperoxyd durch einfache Anlagerung des O an das Lösungswasser). Bei be-

[1]) Ein eigentümlicher Fall ist die Ausscheidung von Aluminium aus seinen komplexen Verbindungen an der Anode (als Amalgam). Dasselbe wird als komplexes Jon zur Anode übergeführt.

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. 1895. 2, 73 ff.

stimmten Stromdichten und Konzentrationen kann neben Hydroxyl auch das SO_4-Jon trotz seiner grösseren Lösungstension, da wahrscheinlich nicht genügend OH-Jonen in jedem Moment zum Transport der Elektrizität vorhanden sind, die Elektrizität zur Elektrode überführen und scheidet sich infolgedessen ab. Hierbei polymerisiert es sich und behält im Gegensatz zu den sich sonst durch Zusammenlagerung von 2 Jonen im elektrisch neutralen Zustand abscheidenden Jonen den Jonencharakter bei. $2SO_4$ Jonen bilden das Jon S_2O_8 (Überschwefelsäure). Auch aus schwefelsauren Salzen kann man, wenn man unlösliche Elektroden benutzt, in analoger Weise überschwefelsaure Salze erhalten.

Der Sauerstoff polymerisiert sich in der Regel nicht, sondern wirkt verändernd auf das gelöste Salz oder auf wenig lösliche Elektroden ein. Meistens erfolgt so die Bildung von Superoxyden (bei Ag, Bi, Ni, Co, Mn und Pb, z. B. bei der Elektrolyse von Bleinitrat zwischen Platinelektroden). Kohlenelektroden werden in ihrer Konsistenz verändert, disgregiert, und zum Teil in Kohlensäure oder Graphitsäure verwandelt. Ebenso kann auch das sich umladende Chlorjon („in statu nascendi") auf Salze einwirken. In Chlorammoniumlösungen zwischen Platinelektroden erfolgt die Bildung von Chlorstickstoff.

Überhaupt sind an der Kathode Reduktions-, an der Anode Oxydationswirkungen zu erhalten, und selbst suspendierte Stoffe, wie Bleichromatpulver, Schwefel, unterliegen diesen Wirkungen (Reduktion von Blei, Bildung von Schwefelsäure). Diese Wirkungen sind sehr vielfältiger Anwendung fähig, besonders auf organische Stoffe. Entweder werden dieselben in Form von Säuren oder Basen direkt elektrolytisch zersetzt, oder sekundär unter Benutzung eines anderen Elektrolyten. Die Elektrolyse kann hier synthetisch wirken, indem die sich abscheidenden Jonen, analog wie das SO^4-Jon aneinander lagern, oder abbauend, oder umlagernd. Bei colloidalen Stoffen erfolgt Abscheidung und so kann die Elektrolyse auch zur Reinigung von Lösungen benutzt werden. Bezüglich der technischen Anwendungen sei auf die ausführlichen Abhandlungen von Goppelsröder und von Philip[1]) verwiesen.

In vielen Fällen kann man die sonst eintretenden chemischen Umlagerungen unter geeigneten Bedingungen vollständig verhindern. So ist es Moissan sogar gelungen, das Fluor in freiem Zustande zu gewinnen durch Elektrolyse der Verbindung KHF_2 in tiefen Temperaturen, ohne dass eine Umsetzung erfolgte. Bei bestimmter Konzentration erhält man an unlöslichen Elektroden auch das Chlor rein, während sich sonst daneben noch durch Einwirkung auf das Lösungswasser Sauerstoff, Salzsäure, unterchlorige Säure u. s. w. bilden können.

Die wenigsten Fälle sind systematisch bezüglich der Umsetzungsmöglichkeiten untersucht worden. Man weiss daher meistenteils noch nicht, in welchem Grade die Umsetzungen von den äusseren Bedingungen, wie Zusammensetzung und Konzentration der Lösung, Temperatur, Stromdichte und angewandte E. M. K. abhängen. Regelmässigkeiten für die Umsetzung, mit deren Hilfe man die in jedem technischen Falle eintretende Umwandlung angeben könnte, sind daher noch nicht bekannt.

[1]) Benutzung elektrochemischer Prozesse auf dem Gebiete der Bleicherei, Färberei und Druckerei. Diese Ztschr. 1894. I. 3 und Technische Anwendungen der Elektrizität in der organischen Chemie; diese Zeitschr. 1894. I, p. 11 ff.

NEUERUNGEN IN DER ERZEUGUNG VON BLEICHFLÜSSIGKEIT DURCH ELEKTROLYSE VON KOCHSALZLÖSUNGEN.

Von *V. Engelhardt.*

Es dürften jetzt nahezu 15 Jahre verstrichen sein, seit Mitteilungen über Versuche, die Zersetzung des Kochsalzes durch den elektrischen Strom zur Darstellung von Bleichmitteln und Alkalien auszunützen, in die Öffentlichkeit gedrungen sind. Wir meinen damit in erster Linie nur solche Versuche, welche die Übertragung dieser Verfahren in die Praxis zum Endziele hatten, denn rein theoretische Forschungen auf diesem Gebiete sind aus viel früherer Zeit zu verzeichnen.

Wenn man auf den 15jährigen Entwicklungsgang dieses Zweiges der praktischen Elektrochemie zurückblickt, so kommt man zur Überzeugung, dass die Schwierigkeiten, welche sich der Lösung der betreffenden Aufgaben entgegenstellten, wohl grosse sein mussten, um eine relativ so lange Zeit zu deren Bewältigung zu erfordern.

Diese Schwierigkeiten waren auch in der That bedeutende und sind hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass es bei den chemischen

Eigenschaften der bei der Elektrolyse des Kochsalzes auftretenden Endprodukte sehr schwer war, einfache, praktische und nicht zu bedeutender Abnützung unterworfene Apparate zu konstruieren und andererseits die aufgewendete Energiemenge möglichst weitgehend auszunützen.

Dass manche Erfinder, welche ihre Verfahren und Apparate zu früh und unreif der Praxis übergaben und dann die in Aussicht gestellten Erfolge nicht erzielen konnten, dadurch bei den Interessenten einen gewissen Pessimismus gegenüber den Bestrebungen der Elektrochemiker hervorriefen und in Folge dessen der raschen Verbreitung dieser Neuerungen gewiss keinen Vorschub leisteten, wollen wir nur nebenbei bemerken.

Die Elektrolyse des Kochsalzes kann von drei verschiedenen Gesichtspunkten aus durchgeführt werden und zwar

1. Gewinnung einer Bleichflüssigkeit, bestehend aus unterchlorigsaurem Natron, neben unzersetztem Kochsalz.

2. Getrennte Gewinnung des Natriums und Chlors in Form von Natronlauge und Chlorgas.

3. Gewinnung von Chlorat.

Da die in die zweite Gruppe fallenden Methoden wohl hauptsächlich für die chemische Grossindustrie von Belang sind, wollen wir uns in Nachstehendem bloss auf die Besprechung der elektrolytischen Erzeugung von Bleichflüssigkeit beschränken.

Bei der Zersetzung des Kochsalzes ohne Anwendung eines Diaphragmas, bei welchem Verfahren Bleichflüssigkeit erzeugt wird, treten mehrere Prozesse gleichzeitig nebeneinander auf. Diese Vorgänge wurden von Oettel eingehend studiert. Der Hauptprozess besteht darin, dass Chlornatrium durch den elektrischen Strom in Chlor und Natrium gespalten wird, dass Natrium mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung Natronlauge bildet, welche sich mit dem freien Chlor zu unterchlorigsaurem Natron verbindet. Nebenbei treten aber im untergeordneten Masse noch andere Reaktionen, sowohl Oxydationen als Reduktionen auf, welche hauptsächlich Chloratbildung und Rückzersetzung von bereits gebildetem Hypochlorit zu Chlornatrium bewirken und in Folge der Wertlosigkeit der erzeugten Verbindungen für den Bleichprozess eine Erhöhung des Energieverbrauches und daher der Betriebskosten verursachen.

Diese Nebenprozesse nun durch praktische Konstruktion der elektrolytischen Apparate und durch geeignete Arbeitsweise gegenüber dem Hauptprozesse, der Bildung des unterchlorigsauren Natriums, auf ein Minimum zu reduzieren und dadurch eine möglichst weitgehende Ausnützung der aufgewendeten Energie zu erzielen, war die Hauptbestrebung der sich mit der Lösung dieser Aufgabe beschäftigenden Elektrochemiker.

Die ersten Apparate, welche zu dem erwähnten Zwecke konstruiert wurden, waren noch auf Parallelschaltung gebaut und arbeiteten bloss mit 5 Volt Spannung, so dass eigene Dynamomaschinen und starke Leitungsnetze bei den betreffenden Anlagen erforderlich waren und die vielen notwendigen Kontakte zu Unannehmlichkeiten führten.

Es war daher schon als grosser Fortschritt zu begrüssen, als die Hintereinanderschaltung der Elektroden im Elektrolyser selbst in Anwendung kam und man dadurch in die Lage versetzt wurde, die Apparate für beliebige Spannungen zu bauen. Man konnte infolge dessen bereits vorhandene Dynamomaschinen zur Erzeugung von Bleichflüssigkeit verwenden und war der vielen Kontaktschwierigkeiten mit einem Schlage enthoben.

Nur über das anzuwendende Anodenmaterial waren die Meinungen noch sehr verschieden. Von den zwei überhaupt in Betracht kommenden Materialien waren Kohlen im Anschaffungspreis zwar billig, nützten sich jedoch rasch ab, verunreinigten die Bleichflüssigkeit und erforderten eine Filtration derselben, während wieder das Platin in den bisher angewendeten Anodenformen zu hohe Anlagekosten und hierdurch zu hohe Amortisationsquoten bedingte.

Endlich ist es Herrn Dr. Kellner, dem unermüdlichen Forscher auf dem Gebiete der elektrolytischen Chlor- und Alkalierzeugung gelungen, durch Erfindung einer sogenannten „Spitzenelektrode", welche bei sehr geringem Platingewicht grosse Stromdichten zulässt, auch diesem Übelstande abzuhelfen und dadurch der elektrolytischen Erzeugung von Bleichflüssigkeit zu einem praktischen einfachen und dauerhaften Apparate zu verhelfen.

Der Spitzenelektrolyser, Patent Dr. K. Kellner, besteht aus einem prismatischen Kasten aus Hartgummi, in welchen eine der Betriebsspannung entsprechende Anzahl von hintereinander geschalteten Elektroden eingesetzt ist.

Die Elektroden bestehen aus Hartgummiplatten, welche auf eigentümliche Weise mit dünnen Platinstiftchen in Form einer Bürste versehen sind. Diese Stifte sind bloss an den beiden äussersten Platten zu zwei gemeinschaftlichen Kontakten vereinigt, welche mit den Polen der Dynamomaschine verbunden sind.

Der untere Teil des Hartgummigefässes ist trichterförmig ausgebaut und trägt den

Eintrittsstutzen für die zu zersetzende Kochsalzlösung. Dieselbe steigt zwischen den einzelnen Platten auf, wobei die im Eingange erwähnten Prozesse sich abspielen. Die Bildung des unterchlorigsauren Natrons wird durch das Auftreten eines an Äpfel erinnernden Geruches bemerkbar. Die aus dem Apparate durch zwei seitliche Kanäle ablaufende, bereits aktives Chlor enthaltende Lösung hat infolge der chemischen Reaktionen im Elektrolyser eine gewisse Temperaturerhöhung erfahren und wird daher in einer Kühlschlange auf ihre ursprüngliche Temperatur gebracht, worauf sie wieder in den Elektrolyser zurückkehrt.

Die Zirkulationsgeschwindigkeit wird so geregelt, dass der Gehalt der Lösung an aktivem Chlor bei jedem Durchgang um ca. 0,05 % zunimmt und haben die Versuche gezeigt, dass man am ökonomischesten arbeitet, wenn man den Gehalt der Lösung nicht über 1 % aktives Chlor bringt. Diese Lösung wird dann je nach der Verwendung auf entsprechende Stärke verdünnt und **direkt zur Bleiche verwendet.**

Aus dem Gesagten ist ersichtlich, dass man den an und für sich ungenauen, in den Bleichereien üblichen Vorgang, die Stärke der Bleichlösungen durch die Dichte in Beaumégraden anzugeben, nicht auch auf die elektrolytisch erzeugten Bleichflüssigkeiten anwenden darf. Man muss hier schon die Titration mit unterschwefligsaurem Natron, Jodkalium und Stärkelösung zu Hülfe nehmen, welche genauere Resultate ergieht, von jedem Arbeiter gelernt und in 1—2 Minuten durchgeführt werden kann.

Die Zusammensetzung der erzeugten einprozentigen Bleichflüssigkeit richtet sich, gleiche Spannung und Stromdichte vorausgesetzt, nach der Konzentration der angewandten Kochsalzlösung und nach der bei der Elektrolyse eingehaltenen Temperatur.

Bei einer durchschnittlichen Temperatur von 20° C. und Verwendung einer 10 prozentigen Kochsalzlösung enthält die Bleichflüssigkeit bei einem Gehalte von 1 % aktivem Chlor:

2,09 % unterchlorigsaures Natron
0,60 „ chlorsaures Natron
7,90 „ unzersetztes Chlornatrium

oder die in einer 10 prozentigen Chlornatriumlösung enthaltenen 6 % Chlor sind dann auf folgende Verbindungen verteilt:

1 % Cl als $NaClO$
0,2 „ „ „ $NaClO_3$
4,8 „ „ „ $NaCl$.

Die ablaufende Bleichflüssigkeit ist vollständig klar, von schwachem, äpfelähnlichem Geruch und hält sich an der Luft ziemlich lange unverändert. Nach tagelangem Stehen nimmt die Bleichkraft ebenso wie bei Chlorkalklösungen natürlich ab und ist diese Abnahme verschieden, je nachdem die Flüssigkeit im Dunkeln oder im Lichte aufbewahrt wird. Ein diesbezüglicher Dauerversuch ergab folgende Resultate:

Tage	Im Lichte		Im Dunkeln	
	Chlorkalklösung	elektr. Bleichflüssigkeit	Clorkalklösung	elektr. Bleichflüssigkeit
0	0,536	0,536	0,536	0,536
1	0,438	0,455	0,536	0,532
2	0,351	0,409	0,535	0,520
3	0,264	0,364	0,531	0,508
4	0,216	0,322	0,530	0,485
5	0,186	0,302	0,501	0,479
6	0,158	0,293	0,499	0,475
10	0,063	0,211	0,495	0,442
15	0,037	0,160	0,382	0,418
20	0,012	0,142	0,219	0,398
25	0,011	0,138	0,166	0,386

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass die elektrolytisch erzeugte Bleichflüssigkeit sich im Lichte nicht so rasch zersetzt, als Chlorkalklösung. Im Dunkeln verhalten sich beide Lösungen im Anfange ziemlich gleich und wird erst nach 14 tägigem Stehen die leichtere Zersetzbarkeit der Chlorkalklösung bemerkbar.

Für jeden Chemiker ist es evident, dass sich beide Lösungen, gleiche Mengen aktiven Chlors vorausgesetzt, bei der Bleiche im Grossen und Ganzen gleich verhalten werden. Es wurde dies auch durch eine Reihe von vergleichenden Versuchen festgestellt, welche in **Leinen-, Baumwolle- und Jutebleichereien** durchgeführt wurden. **Als Vorteil bei der Anwendung elektrolytisch erzeugter Bleichflüssigkeiten ist jedoch hervorzuheben, dass das Auswaschen der gebleichten Stoffe ein leichteres ist und vom Säuern nach der Bleiche Umgang genommen werden kann.**

Über eine Reihe von Versuchen, welche das Verhalten der elektrolytischen Bleichflüssigkeit speziell beim

Bleichen von Untertüchern

klarstellen sollten, wollen wir nachstehend noch berichten.

Diese Versuche wurden von Herrn N. W. Agloblin, Direktor der Manufaktur von A. N. Novikoff in Iwano-Wossnesenck, im elektrochemischen Laboratorium der Herren **Siemens & Halske** in Wien durchgeführt, und gehen wir das Gutachten des Herrn **Agloblin** nachstehend wieder.

„Am 29. März 1895 erhielt ich im elektrochemischen Laboratorium der Firma Siemens & Halske in Wien eine Lösung von

unterchlorigsaurem Natron, welche in einem nach dem Patente des Herrn Dr. C. Kellner von obiger Firma gebauten Apparate erzeugt worden war. Die Bleichflüssigkeit war aus einer 8 prozent. Kochsalzlösung dargestellt worden und enthielt, als sie mir für meine Versuche übergeben wurde, 0,34 % aktives Chlor, war daher in Bezug auf ihren Chlorgehalt einer Chlorkalklösung von circa 1° B. äquivalent. Für meine Bleichversuche verwendete ich zwei verschieden starke Laugen, nämlich:

a) Bleichflüssigkeit mit 0,034 % Cl. = ca. 0,1° B.
b) " " 0,068 % " = " 0,2° "

Da ich für die Versuche keine eigentlichen Untertücher zur Verfügung hatte, nahm ich **fertig gedruckte Kattune**, so dass ruhig behauptet werden kann, dass an die elektrolytisch erzeugte Bleichflüssigkeit stärkere Anforderungen gestellt wurden, als in der Praxis je vorkommen, indem beim Bleichen von Untertüchern nur nicht fixierte, mit der Verdickung aufgetragene Farbteile zu entfernen sind. Trotz dieser erhöhten Anforderungen wurden sehr günstige Resultate erzielt, welche ich später zusammenfassen werde.

Die zu den Versuchen genommenen Kattune wurden in gewohnter Weise mit Salzsäure gesäuert, mit Natronlauge gebäucht und diese Operationen, sowie das Waschen wiederholt. Das Bäuchen wurde in einem offenen Gefässe vorgenommen und darauf gesehen, dass die Kattunproben während des Kochens stets unter der Flüssigkeit blieben und daher eine Bildung von Oxycellulose vermieden wurde. Aus dem Gesagten geht hervor, dass das Bäuchen nur auf primitive Art durchgeführt wurde und nicht mit den Operationen der Praxis verglichen werden kann, daher die erzielten guten Resultate in noch günstigerem Lichte erscheinen.

Die vorbereiteten Kattunproben wurden nun mit den zwei oben erwähnten Lösungen behandelt und hierbei folgende Resultate erzielt:

1. Viktoriablau mit Tannin und Brechweinstein:

Nach 15 Minuten in Lösung a) bleibt eine kaum sichtbare bläuliche Farbe. Nach 15 Minuten in Lösung b) vollständig entfärbt.

2. Alizarin mit Thonerde und Zinnbeizen:

In Lösung b) nach 18 Stunden fast vollständig entfärbt. Es bleibt eine ganz leichte, gelbliche Färbung, welche eher von Überresten der Beize als von Alizarin herrühren dürfte.

3. Anilinschwarz auf Türkischrot gedruckt:

In Lösung b) nach 18 Stunden bis auf eine kaum merkliche auf Eisensalze zurückzuführende, gelbliche Farbe gebleicht.

4. Brillantgrün mit Gerbsäure und Brechweinstein gebeizt:

In Lösung a) in 30 Minuten vollständig gebleicht.

5. Catechou mit dichromsaurem Kali gebeizt:

In Lösung a) und b) nach halbstündiger Einwirkung keine Bleiche.

6. Coeruleïn mit Chrombeize:

In Lösung a) und b) nach 40 Minuten Spuren von leichter Rosafärbung.

7. Alizarin mit Thonerde und Zinnbeizen gedämpft:

In Lösung a) und b) nach 40 Minuten Spuren von leichter Rosafärbung.

8. Alizarin mit Eisenbeize:

In Lösung b) nach 18 Stunden Spuren von gelblicher Färbung, die auf die Eisenbeize zurückzuführen ist.

9. Indigo:

In Lösung a) und b) nach 18 Stunden Spuren von bläulicher Färbung.

10. Chryseolin:

In Lösung a) nach 15 Minuten fast vollständig entfärbt.

11. Blauholz mit Eisenbeize:

Nach 2 Stunden in Lösung a) und b) vollständig entfärbt.

12. Kreuzbeere. — Dampfgrün mit Thonerdebeize:

In Lösung a) und b) nach 2 Stunden vollständig entfärbt.

Aus den vorstehenden Versuchen kann man schliessen, dass mit den verwendeten elektrolytisch dargestellten Lösungen von unterchlorigsaurem Natron Pflanzenfarbstoffe und Farben der Rosanilingruppe im Allgemeinen sehr leicht, Anilinschwarz und Indigo etwas schwieriger zu entfernen sind.

Was jedoch **das interessanteste und wertvollste Resultat obiger Versuche bildet, ist die Thatsache, dass bei sämtlichen durchgeführten Bleichversuchen die Stärke der Baumwollfaser nicht im geringsten vermindert wurde, während stets bei der Bleiche gedruckter und gefärbter Cattune mittelst Chlorkalklösungen ein bedeutender Festigkeitsverlust eintritt.**

Die Vorteile, welche durch die Anwendung elektrolytisch erzeugter Bleichflüssigkeit erzielt werden, sind meiner Ansicht nach die folgenden:

1. Das Säuern der Ware kann vollständig wegfallen und ist in Folge der leichten Löslichkeit der Natronsalze eine Waschung genügend, wodurch die Bleichkosten wesentlich ermässigt werden.

2. Durch die Verbreitung der Ammoniaksodafabrikation wird der Leblancprozess immer mehr verdrängt und ist daher eine Steigerung der Chlorkalkpreise zu erwarten. Selbst wenn sich die Elektrochemie auch der Erzeugung des Chlorkalkes bemächtigt, was nach dem derzeitigen Stand der Dinge vielleicht anzunehmen wäre, dürfte die in den einzelnen Fabriken vorzunehmende Darstellung von Bleichflüssigkeit auf elektrolytischem Wege bei halbwegs billiger Kraft immer noch wohlfeiler kommen, als der Bezug von Chlorkalk.

3. Je länger offene Fässer mit Chlorkalk im Gebrauche sind, desto mehr sinkt der Gehalt an aktivem Chlor, während bei Anwendung der Elektrolyse stets gleich starke Lösungen von unterchlorigsaurem Natron und infolge dessen stets gleiches Weiss und gleiche Festigkeit der Ware erzielt werden.

4. Die Bleiche mit unterchlorigsaurem Natron geht beim Einlegen der Ware in die Lösung besser vor sich, als bei Anwendung des bei Chlorkalkbleiche üblichen Verfahrens, die Ware in Chlorkalklösung blos zu tränken und an der Luft liegen zu lassen. Da das Einführen von gemauerten Reservoiren in den Bleichereien keinen Schwierigkeiten begegnet, wird durch die Anwendung der Lösungen von unterchlorigsaurem Natron das Austrocknen und die Bildung gelber Flecken von Oxycellulose vermieden."

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, sind die Vorteile der elektrolytischen Bleiche ganz bedeutende und erübrigt uns nur noch ein Bild über die

Herstellungskosten

elektrolytisch erzeugter Bleichflüssigkeit zu geben.

Nehmen wir z. B. an, eine grössere Leinenbleiche, welche täglich 900 kg Chlorkalk verbraucht, wolle sich das gleiche Quantum Chlor in Form von Bleichflüssigkeit durch Elektrolyse erzeugen.

Wenn man für die Erzeugung des Bleichmittels 24stündigen Betrieb in Aussicht nimmt, so beträgt die erforderliche Kraft rund 100 HP.

Die Anlage erfordert:

Elektrolytische Apparate . . .	fl. 9000.—
Reservoire	„ 2000.—
Dynamomaschinen	„ 5500.—
Pumpen, Bleirohre, Hähne . . .	„ 2500.—
Messinstrumente, Kabel, Zubehör.	„ 1000.—
Summe	fl. 20000.—

Die Betriebskosten schwanken natürlich sehr, je nach den Kosten der Kraft, dem Preise des Kochsalzes, der Höhe der Löhne etc. Bei Annahme mittlerer Werte kann man dieselben in folgender Weise zusammenfassen.

a) bei Wasserkraft:

100 HP. durch 24^h à 0.7 kr. d. HP.-Stunde	fl. 16.80
2 bessere Arbeiter à fl. 1.20 . . .	„ 2.40
2 gewöhnliche Arbeiter à —.85 . .	„ 1.70
1000 kg Kochsalz, wenn teilweise Wiedergewinnung ang. . . .	„ 10.—
Amortisation und Patentprämie . .	„ 8.—
Tägliche Betriebskosten	fl. 38.90

b) Dampfkraft.

100 HP. durch 24^h incl. Amortisation und Verzinsung der Dampfmaschinen und Kessel, Kohlen, Wartung etc. in Summa mit 2 kr. die HP.-Stunde	fl. 48.—
Die sonstigen Posten wie bei a) .	„ 22.10
Tägliche Betriebskosten	fl. 70.10

Diesen täglichen Betriebskosten von 38,90 fl. resp. 70,10 fl. ist der Ankaufspreis für 900 kg guten Chlorkalks gegenüber zu stellen, den man bei den jetzigen Preisverhältnissen mit mindestens 90 fl. annehmen muss.

Es ergiebt sich also, die sonstigen früher erwähnten Vorteile gar nicht eingerechnet, eine bei Wasserkraft bedeutende, bei Dampfkraft noch ganz beträchtliche Ersparnis in den Kosten des Bleichmittels.

Natürlich tritt auch bei kleineren Anlagen als der als Beipiel gewählten eine entsprechende Ersparnis ein, welche nur durch die Amortisation der bei kleineren Betrieben stets relativ etwas höheren Anlagekosten um ein Geringeres vermindert wird.

Dass diese neuesten Errungenschaften für die Chlorkalkkonsumenten von grösster Bedeutung sind, unterliegt keinem Zweifel. Es sind auch bereits mehrere elektrolytische Bleich-Anlagen mit Kellnerschen Spitzenelektrolysern im Bau, so eine 160pferdige Anlage für die Cellulose-Fabrik der Kellner-Partington-Co. in Hallein, eine 50pferdige Anlage für eine Strohstoff-Fabrik in Ungarn und mehrere kleine Anlagen für Fabriken der Textilbranche.

Im elektrochemischen Laboratorium der Firma Siemens & Halske in Wien, III., Apostelgasse 12, kann jederzeit ein 10pferdiger Demonstrationsapparat im Betriebe besichtigt werden und genannte Firma ist bereit, Reflektanten Bleichflüssigkeit für Versuchszwecke zu überlassen. In Anbetracht des Umstandes, dass sämtliche Bleichflüssigkeiten beim Stehen allmählich an Bleichkraft verlieren, ist es geboten, die zu Versuchszwecken eingeschickten Proben möglichst rasch zu verwenden und bis zum Gebrauche im Dunkeln aufzubewahren.

INDIREKTE ELEKTROLYSE.

Von *F. v. Siegroth.*

E. Andreoli beschreibt im „Génie Civil" einen merkwürdigen Versuch von indirekter Elektrolyse. Er nimmt eine in 3 Kammern durch poröse Scheidewände geteilte Zelle, in deren Mittelkammer eine Lösung von etwas Salz plaziert ist, während die beiden Elektroden in den Seitenkammern in ähnliche oder verschiedene Elektrolyte eingetaucht sind. Die Zersetzung dieser letzteren wird, wenn der Strom durchgeht, so bewirkt, als wenn die Mittelkammer nicht vorhanden ist, da die Lösung in ihr unberührt ist. In dieser Form ist das Experiment alt, aber Andreoli findet, dass, wenn eine Platte oder Reihen von Platten in der Lösung der Mittelkammer angeordnet sind, Reaktionen entstehen, welche nur einer indirekten oder sekundären Elektrolyse zuzuschreiben sind. Wenn z. B. die 2 andern Kammern mit einer Lösung von gewöhnlichem Salz gefüllt sind und die Mittelkammer mit einer Gold-Cyanid-Lösung, die Anode in der einen Kammer Kohle und die Kathode in der andern Eisen ist, so wird beim Durchgang des Stroms unter diesen Verhältnissen Chlor an der Kohlenelektrode entwickelt und kaustische Soda an der andern hergestellt, da die Cyanidlösung unberührt ist. Wenn dagegen beim Durchgang des Stromes eine Reihe von Metallplatten in die Cyanidlösung getaucht wird, wird das Gold auf ihr niedergeschlagen, obgleich weder Chlor noch kaustische Soda in die Mittelkammer einzudringen scheint.

ÜBER DIE EINRICHTUNG ELEKTROCHEMISCHER LABORATORIEN.[1])

Von *Dr. M. Krüger.*

3. Messungseinrichtungen und Messzimmer.

Für elektrochemische Arbeiten ist es von grösster Wichtigkeit, die Stromverhältnisse zu kennen, welche bei der Ausführung der einzelnen Versuche obwalten oder einzuhalten sind. Diese Kenntnis der Stromgrössen aber kann in zuverlässiger Weise nur durch elektromagnetische etc. Messinstrumente vermittelt werden, wie sie auch in der Elektrotechnik notwendig sind und dort in allgemeinster Anwendung stehen. Die Verwendung anderer Strommessapparate bereitet nicht nur mehr Umstände und allerlei Schererereien, sondern kann auch, weil meistens falsch angewendet zu ganz illusorischen Resultaten führen. Vorzüglich das Knallgasvoltameter ist für gewöhnliche Verhältnisse nicht brauchbar, trotzdem es noch in der 3. Auflage von Classens Lehrbuch spukt. An und für sich liesse sich ja gegen die Anwendung eines Knallgasvoltameters nichts einwenden, die Strommessung durch dasselbe ist für elektrochemische Zwecke genau genug, und bei Benutzung eines praktisch konstruierten Apparates und von Tabellen nicht allzu umständlich, aber die Angaben desselben haben eben nur dann Wert, wenn es gleichzeitig mit der Zersetzungszelle in den Stromkreis eingeschaltet wird. Dadurch wird nun während der ganzen Dauer des Versuches im Voltameter eine unnötige Wasserzersetzung hervorgerufen, die einen bestimmten Betrag an elektrischer Kraft erfordert und zur Verwendung höherer Spannung an der Stromquelle zwingt, als für den Versuch eigentlich nötig ist.

[1]) Vgl. die vorhergehenden Artikel dieser Zeitschr. II. 73. 104. 129. 174.

Wird aber, wie dies bei den meisten Angaben von Versuchsvorschriften mit Knallgasvoltameterbenützung geschehen ist, die Messung so ausgeführt, dass man zuerst unter Einschaltung des Voltameters durch Regulieren am Rheostaten auf die bestimmte Gasmenge pro Minute einstellt und dann an Stelle des Voltameters nun die Zersetzungszelle bringt, so kann in den meisten Fällen die Messung auch nicht den geringsten Wert beanspuchen. Denn nicht nur die Widerstände der Flüssigkeit des Knallgasvoltameters und des Bades sind in den weitesten Grenzen verschieden, auch die Polarisationsspannungen der einzelnen Versuche sind in den seltensten Fällen gleich der des Voltameters und verschieden unter sich selbst. Daraus ergiebt sich nun selbstverständlich, weil die Spannung an der Stromquelle gleichbleibt, eine ganz verschiedene Stromstärke bei der Messung und der Ausführung des Versuchs.

Die gleichzeitige Einschaltung des Voltameters in den Stromkreis der Elektrolyse während der ganzen Dauer derselben lässt sich auch nicht dadurch umgehen, dass man nach ausgeführter Messung das Voltameter durch einen entsprechenden Widerstand ersetzt, da bekanntlich die Polarisationsspannung nicht gleich bleibt, sondern von der Stromstärke in der Weise abhängt, dass sie mit Erhöhung derselben wächst. Denn dann müsste eben der Ersatzwiderstand für diese Änderungen variabel eingerichtet sein. In gleicher Weise erweist es sich nicht angängig, die Stromstärke durch das Knallgasvoltameter etwa in der Weise messen zu wollen, dass man dasselbe an die Enden eines im Elektrolysenstromkreis befindlichen Widerstandes anlegt, da der letztere unverhältnismässig hoch sein müsste, um bei den gewöhnlich benützten schwächern Strömen eine Spannungsdifferenz von 2 Volt zu geben, damit das Knallgasvoltameter in Funktion treten könnte. Dieser geringste Spannungsverlust von 2 Volt ist aber bleibend von der Stromquelle zu decken, so dass dieselbe eine um diesen Betrag höhere Spannung liefern muss.

Man ist nun allerdings fast allgemein von der Anwendung des Knallgasvoltameters abgegangen, auch Classen hat in seiner letzten Publikation[1]) der Verwendung elektrotechnischer Messinstrumente das Wort geredet, aber nichtsdestoweniger kann man nicht genug vor der Benützung dieses anscheinend so bequemen und dazu so billigen Apparates zu gewöhnlichen Stromstärkemessungen warnen. Dass unter gewissen Umständen und zu gewissen Zwecken aber das Knallgasvoltameter von grossem Wert sein kann, davon soll später des Näheren berichtet werden.

Für die Ausführung der Messungen vermittelst elektromagnetischer etc. Messinstrumente selbst, können wir uns, wie schon im allgemeinen Teil angegeben, auf die Messung der Stromstärke und der Spannung beschränken.

Die Messung der Stromstärke kann nun entweder direkt vermittelst eines Ampèremeters oder indirekt, allerdings weniger genau, durch eine Spannungsmessung erfolgen. Bei der Benützung eines Ampèremeters A (siehe Fig. 2) wird dasselbe in einen der beiden

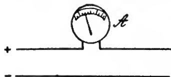


Fig. 2.

Leitungsdrähte eingeschaltet, so dass also der ganze bei der Elektrolyse verwendete Strom die Drahtspule des Instrumentes durchfliesst. Jede Änderung der Stromintensität wird dann direkt angezeigt und kann an einer empirisch festgestellten Skala abgelesen werden. Der Widerstand des Instrumentes braucht deshalb nur gering zu sein, er darf aber auch nicht über eine gewisse Grösse hinausgehen, wenn kein zu grosser Aufwand an Spannung eintreten soll.

Bei der zweiten Art der Strommessung dagegen wird ein Instrument mit hohem Widerstand, Voltmeter, Spiegelgalvanometer verwendet und in eine Abzweigung zu einem in der Hauptstromleitung angebrachten bestimmten Widerstand gelegt. Fig. 3 zeigt

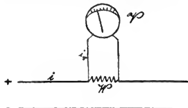


Fig. 3.

die Anordnung. Hier durchfliesst nur ein Zweigstrom i_v das Instrument V, dessen Stärke abhängt von der Grösse des Widerstandes W, des die Hauptleitung durchfliessenden Stromes i und des Instrumentwiderstandes W_v. Dieser

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1894. p. 2060 ff. siehe diese Ztschr. I. 144.

Zweigstrom ist genügend genau anzugeben durch die Formel

$$i_v = \frac{i \cdot W}{W_v}$$

denn der Strom *i* erzeugt an den Enden des Widerstandes *W* eine Spannungsdifferenz $e = i \cdot W$, welche bewirkt, dass ein Strom $i_v = \frac{e}{W_v}$ das Voltmeter durchfliesst. Da nun W und W_v unveränderliche Grössen, ihr Verhältnis demnach konstant ist, so sind i und i_v proportional zu einander und es kann folglich aus der Grösse i_v auf die Grösse i geschlossen werden. Genauer genommen ergiebt sich für i_v die Formel

$$i_v = \frac{i \cdot W}{W_v + W'}$$

da aber W im Verhältnis zu W_v sehr klein ist, so kann es im Nenner vernachlässigt werden, wodurch auch die obige Formel entsteht.

Die Spannungsmessung erfolgt allgemein durch das Voltmeter. Dieses wird in eine Leitung gelegt, welche von den Punkten der Hauptleitung abzweigt, an denen die dort herrschende Spannungsdifferenz gemessen werden soll. Es gilt hier dasselbe wie von der oben angegebenen zweiten Art der Stromstärkemessung. Soll z. B. (siehe Fig. 4) die

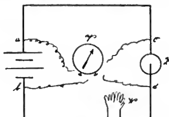


Fig. 4.

Spannung der Stromquelle gemessen werden, so ist die Voltmeterleitung an den Punkten *a* und *b* anzulegen, für die Messung der an der Elektrolyse herrschenden Spannung muss das Voltmeter mit *c* und *d* verbunden werden. Falsch wäre es im letztern Falle anstatt an *d*, an d_1 anzulegen, also vor dem Regulierwiderstand *W*, weil dann auch noch die durch den letztern bewirkte Spannungsdifferenz mitgemessen würde.

Je nach den getroffenen Leitungsanlagen wird die eine oder andere Art der Stromstärkemessung sich von besonderem Vorteil erweisen, oder zur Vermeidung umständlicher Leitungsführungen notwendig werden. Auch die Aufstellung der Instrumente wird durch die gewählte Leitungsanlage bedingt, obgleich auch andere Verhältnisse hier ihren bestimmenden Einfluss ausüben können.

Als das einfachste und natürlichste wird es erscheinen, wenn man die zu den Messungen nötigen Apparate an den Arbeitsplätzen selbst anbringt, und für jeden Platz den notwendigen Satz von Instrumenten einrichtet. Andrerseits ist es jedoch aus Gründen der Sparsamkeit und der notwendigen Schonung der Instrumente vor den Dämpfen des Laboratoriums besser, für jede Art der Strommessung nur je ein Instrument zu verwenden und dasselbe dann nicht mehr an den Laboratoriumsplätzen selbst, sondern in einem besondern Raume aufzustellen. Dieses Instrument kann dann auch ein möglichst feines sein, z. B. ein elektromagnetisches Messinstrument, die ja bezüglich der Genauigkeit ihrer Angaben und der Möglichkeit jede Empfindlichkeit erreichen zu lassen, sich am besten für wissenschaftliche Arbeiten eignen. Eine solche Anordnung ist für ein mit Einzelleitungen ausgestattetes Laboratorium sicherlich die bequemste und natürlichste. Die Schaltvorrichtung und die zur Regulierung der Stromstärke notwendigen Widerstände finden ebenfalls am sichersten ihren Platz in demselben Raum, zumal ja die Regulierung der Stromstärke immer an Hand des Ampèremeters geschehen muss.

Anders aber ist es, wenn das Laboratorium, das für einen bestimmten gleichartigen Betrieb dient, mit einer erst an den Arbeitsplätzen zur Verzweigung gelangenden Hauptleitung ausgestattet ist. In diesem Falle müssen die Widerstandsapparate unbedingt an den Plätzen selbst angebracht werden und daraus folgt, dass auch die Messinstrumente im Arbeitsraum unterzubringen sind, wenn man zeitraubendes Hin- und Herlaufen vermeiden will. Doch lassen sich auch hier Vorkehrungen treffen, dass man ein feines Instrument verwenden kann. Sonst aber ist für die Schonung der im Arbeitsraum aufgestellten Instrumente vor den Laboratoriumsdämpfen genügend Sorge zu tragen.

Die Messung der Stromstärke geschieht, wie schon bemerkt, am zweckmässigsten durch ein gutes Ampèremeter. In der Einleitung ist ausgeführt worden, welche Instrumente dieser Art zur Verwendung gelangen können, hier sei nur bemerkt, dass wenn auch bei speziellen Fällen spezielle Arten von Instrumenten anzuwenden sind, man im Allgemeinen aber mit einem technischen Galvanometer von Edelmann am besten auskommen wird, nicht nur deshalb, weil es einen grossen Messbereich besitzt, sondern auch auf jede Empfindlichkeit gebracht werden kann. Die Aufstellung eines derartigen feinen Instru-

mentes erfordert aber manche Sorgfalt. Vor allem müssen äussere Einflüsse, z. B. Erschütterungen des Standortes, elektrische und magnetische Störungen möglichst fern gehalten werden. Um von den Erschütterungen des Bodens durch Hin- und Hergehen etc. möglichst unabhängig zu sein, wird man das Instrument auf einen Sockel stellen, der direkt auf die Grundmauern des Gebäudes aufgesetzt ist, oder man wird es auf einem Wandbort aus Stein montieren, der an einer erschütterungsfreien Hauptwand angebracht ist. Grosse Sorgfalt ist auf die Fernhaltung elektrischer und magnetischer Einflüsse zu richten, so dürfen einzelne Starkstromleitungen nicht in nächster Nähe des Instrumentes angebracht sein und grössere, öftern örtlichen Veränderungen unterworfene Eisenmassen sich nicht in seiner Nähe befinden. Selbstverständlich muss für genügende Entfernung einer vorhandenen Dynamomaschine gesorgt werden, die ja einen, je nach der Belastung fortwährend wechselnden magnetischen Einfluss ausüben kann. Auch auf die Entfernung grösserer eiserner oder gar magnetischer Gegenstände in den Kleidern hat man vor Ausführung einer Messung zu sehen. Bezüglich des Ortes der Aufstellung des Instrumentes ist noch zu berücksichtigen, dass es nicht zu weit aus der Richtung der Leitungen zu stehen kommen darf, weil sonst die Leitungen zu lang werden und damit der Widerstand derselben wächst.

Die gleichen Betrachtungen gelten auch für das Voltmeter, z. B. für ein Siemens'sches Torsionsgalvanometers, doch ist hier nicht so sehr auf eine möglichst kleine Entfernung von der Hauptleitung Rücksicht zu nehmen. Das Instrument kann vielmehr an einen sich speziell hierfür eignenden Platz aufgestellt werden, da die Länge der Zuleitung hier wenig in Betracht kommt.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen wollen wir dazu übergehen, wie sich die Einrichtungen zur Ausführung von Messungen je nach den verschiedenen Umständen gestalten.

In erster Linie wollen wir den Fall betrachten, in welchem das möglichst universellen Zwecken dienende Laboratorium für jeden Arbeitsplatz eine direkte Leitung von einem Schaltbrett aus besitzt. Die Messung der Stromgrössen kann nun durch zweierlei Möglichkeiten erreicht werden. Die erste Möglichkeit besteht darin, dass für jede Leitung ein Satz Messinstrumente vorhanden ist, die zweite dagegen darin, dass nur je ein Instrument für die Ausführung der Stromstärke- und Spannungsmessung zur Benutzung für alle Plätze aufgestellt wird.

Was die erste Möglichkeit anbetrifft, so ist es kaum angängig, die für eine grössere Zahl Arbeitsplätze nötigen Instrumente in einem speziellen Messzimmer unterzubringen. Man wird dieselben vielmehr an den Arbeitsplätzen selbst anordnen müssen, wenn man dann auch sich mit gewöhnlichen technischen Instrumenten begnügen muss. Fig. 5 zeigt

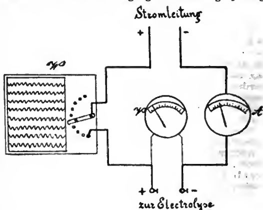


Fig. 5.

die einfachste Anordnung, die sich hieraus ergiebt. An der Wand des Arbeitsplatzes finden sich angeschraubt ein Ampèremeter *A*, ein Voltmeter *V*, und der Regulierwiderstand *W*. Ersteres ist z. B. in die negative Zuleitung eingeschaltet, das Voltmeter steht durch Zweigleitungen mit den mit + und — bezeichneten Klemmen zur Elektrolyse in Verbindung und zeigt also direkt die an der Zersetzungszelle herrschende Spannung an. Der Widerstand *W* ist z. B. nach Art der Kurbelrheostaten konstruiert und in die positive Stromzuleitung eingeschaltet.

Diese Art der Einrichtung erscheint auf den ersten Blick als eine äusserst angenehme und praktische. Doch besitzt sie eine Reihe von Nachteilen, die einer allgemeinen Einführung hinderlich sind. Dieselben liegen sowohl im hohen Kostenpunkte, sobald eine grössere Anzahl von Plätzen derartig ausgestattet werden soll, als auch in den Instrumenten selbst. Was besonders den zweiten Punkt anbelangt, so müssen die Instrumente vollständig hermetisch nach Aussen abgeschlossen sein, damit die zerstörenden Laboratoriumsgase dieselben nicht verderben. Es

können auch nicht gut Instrumente mit permanenten Magneten angewendet werden, sondern man muss technische Instrumente benützen, die aber nur über einen verhältnismässig geringen Messbereich verfügen und von denen die Ampèremeter für niedere Ströme einen zu hohen Wiederstand besitzen. Letzterer wird dann Veranlassung, dass man die Elektrolysen mit verhältnismässig hoher Primärspannung in Gang setzen muss. Ebenso sind als Voltmeter technische Instrumente notwendig, die umgekehrt für niedrige Spannungen einen zu geringen Widerstand besitzen, so dass zu grosse Spannungsänderungen an den Abzweigpunkten eintreten.

Es erscheint also am zweckmässigsten, die Instrumente vom Arbeitsraum fernzuhalten und ferners nur ein Ampèremeter und Voltmeter für alle Plätze aufzustellen, dieselben aber von genügender Feinheit zu wählen. In diesem Fall muss zum Zwecke der Stromstärkemessung eine Einrichtung getroffen werden, die es ermöglicht mit einem Instru-

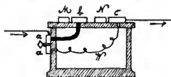


Fig. 6.

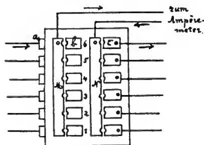


Fig. 7.

ment an einem beliebigen Platze ohne Störung anderer Elektrolysen eine Messung auszuführen. In dem Aufstellungsraum der Instrumente, dem Messzimmer, werden ferner noch die Regulierwiderstände und die Schaltapparate untergebracht, wodurch zugleich der Arbeitsplatz von störenden und empfindlichen Elementen befreit wird.

Zur Ausführung der Messung von Stromstärken an mehreren Plätzen mit nur einem Instrument kann in besonders zweckmässiger Weise der sogenannte Universalumschalter von v. Klobukow[1]) dienen. Derselbe ist in Fig. 6 u. 7 abgebildet. Auf der obern Seite eines Holzkastens sind die Messingschienen *M* u. *N*, sowie eine der Anzahl Plätze entsprechende Zahl Messingklötze *b* u. *c* angebracht, während an der Seite die Messingklötze *aa* ebenfalls in der den Arbeitsplätzen entsprechenden Zahl sich befinden. Im Innern des Kastens befinden sich 2 Verbindungen. Der obere Messingklotz *a* ist durch einen dicken Draht mit einem Klotze *b*, der untere Klotz *a* dagegen durch einen Widerstand *W* mit einem Klotz *c* in Verbindung. Der Strom, der die Elektrolyse bewerkstelligt, tritt an dem obern Klotz *a* ein und an dem Klotz *c* aus und wieder zur Leitung zurück. Ist nun bei den Klötzen *aa* eine metallische Verbindung durch einen eingeschobenen Messingstöpsel hergestellt, so wird der Elektrolysenstrom einfach nach Passieren des Widerstandes *W* durch *c* den Apparat verlassen. Wird aber der Stöpsel bei *a* herausgenommen und zwischen *c* u. *N* eingeschaltet, ein zweiter Stöpsel dagegen zwischen *b* u. *M*, so durchfliesst der Elektrolysenstrom von *a* kommend den dicken Verbindungsdraht nach *b*, geht von hier durch den eingeschalteten Stöpsel nach *M* über, durch die an *M* angeschlossene Drahtleitung zum Ampèremeter, durchfliesst die Spule desselben und kehrt durch den an *N* angeschlossenen Draht nach *N*, dann über den Messingstöpsel nach *c* und von hier aus zur Hauptleitung zurück. Es ist also durch diese einfache Manipulation die Umschaltung des Elektrolysenstromes auf das Ampèremeter erzielt. Schiebt man nun nach vollendeter Messung den zwischen *c* u. *N* befindlichen Stöpsel wieder zwischen *aa* ein, so wird hiedurch automatisch das Ampèremeter ausgeschaltet, und der Strom durchfliesst wieder seinen ursprünglichen Weg durch den Widerstand *W*. Der Widerstand *W* hat nun folgende Bedeutung. Das Ampèremeter samt der von *M* u. *N* zu demselben führenden Leitung hat einen, wenn auch kleinen, so doch bestimmten Widerstand. Würde man also die Umschaltung aufs Ampèremeter einfach dadurch vornehmen, dass man die zu demselben führenden Drähte einfach zwischen zwei Klemmen der zu diesem Zweck an den Klemmen geöffneten Leitung einschalten wollte und nach beendigter Messung und Ausschaltung des Ampèremeters die Schliessung des ursprünglichen Stromkreises durch ein kurzes Drahtstück bewerkstelligen wollen, so würden der gemessene Strom und der ursprünglich und nachher wieder zirkulierende Strom nicht gleich sein, weil im Falle der

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 1886. Bd. 34. p. 539 ff.

Einschaltung des Ampèremeters gleichzeitig dessen Widerstand mit eingeschaltet wurde. Es wäre also der ohne Ampèremetereinschaltung zirkulierende Strom grösser, als ihn die Messung ergiebt. Um dies zu vermeiden, ist eben im Universalumschalter der Widerstand *W* angebracht, der genau gleich ist dem des Ampèremeters mit den zu diesen führenden Leitungsdrähten. Durch die oben besprochene Anordnung wird nun in der That bei der Einschaltung des Ampèremeters der Widerstand *W* ausgeschaltet, bei der Ausschaltung des Ampèremeters wieder eingeschaltet, so dass die Stromstärke vor und nach der Messung dieselbe bleibt. Natürlicherweise ist für jeden Platz ein solcher Widerstand im Kasten angebracht.

Der in Fig. 7 gezeichnete Apparat gestattet also die Ausführung der Stromstärkemessung an 6 Plätzen; um Verwechselungen zu vermeiden sind die Nummern der Plätze an den betreffenden Messingklötzen angegeben. Es erscheint kaum notwendig darauf hinzuweisen, dass eine Messung an einem Platz nur dann ausgeführt werden kann, wenn sämtliche andere Plätze ausser Verbindung mit dem Ampèremeter stehen. Sollte aber das Ampèremeter eingeschaltet sein, und auf einem andern Platz eine Messung vorgenommen werden, so muss man eben den bei dem betreffenden *c* befindlichen Stöpsel an das freie *aa* zurückversetzen, den auf *b* befindlichen Stöpsel an das gewünschte andere *b* bringen und kann dann den am entsprechenden *aa* vorhandenen Stöpsel auf das richtige *c* herüberschalten. Ebenso selbstverständlich dürfte sein, dass nur bei allen *aa* je ein Stöpsel sitzen muss, zwischen *b* und *N* braucht nur ein einziger Stöpsel zu sein, der nach Bedürfnis an die einzelnen Plätze zu versetzen ist, wenn eine Strommessung vorgenommen werden soll, sonst aber in irgend einem Steckloch sich befinden oder ganz fortgelegt werden kann. Auf *c* ist kein weiterer Stöpsel notwendig, da beim Umschalten der von *aa* benützt wird.

REFERATE.

Die elektrischen Eigenschaften des Selens. Bidwell. (Proceedings of the Physical Soc. London. 1895. 60. 552.)

Von den beiden Varietäten des Selens ist die amorphe ein Nichtleiter der Elektrizität, die krystallinische ein mässiger Leiter, dessen Leitungsfähigkeit durch den Einfluss des Lichtes zeitlich wächst.

Jede Kombination, bestehend aus krystallisiertem Selen mit zwei Metallelektroden und so angeordnet, dass eine relativ grosse Oberfläche dem Licht ausgesetzt werden kann, ist eine „Selenzelle“.

Verf. giebt eine genaue Anleitung zur Herstellung dieser Zellen, bezügl. deren wir auf das Original verweisen.

Der Widerstand einer solchen Zelle beträgt von 50000 bis 100000 Ohm im Dunkeln 50 bis 60 pCt. weniger im zerstreuten Tageslicht. Wenn dieselbe abwechselnd geschützt und exponiert wird, so kann sie bei einer E. M. K. von 50 Volt und mehr leicht ein gewöhnliches Telegraphenrelais bedienen.

Auf Grund zahlreicher ausführlich beschriebener Experimente kommt Verf. zu folgenden Resultaten über die elektrischen Eigenschaften des Selens.

1. Die Leitfähigkeit des krystallinischen Selens scheint hauptsächlich von den Verunreinigungen, welche es in Form von Metallseleniden enthält, abzuhängen. Es ist zu vermuten, dass die Selenide die Elektrizität leiten und dass der Einfluss des Lichtes auf das Wachstum der Leitfähigkeit seiner Eigenschaft, die Verbindung des Selens mit den mit ihm in Berührung befindlichen Metallen zu erleichtern, zuzuschreiben ist.

2. Der spezifische Widerstand des Selens hat keinen bestimmten Wert, ist aber immer sehr hoch und schwankt von 30 bis 1600 Megohm. Durch fortgesetztes Erhitzen wird er im allgemeinen nicht vermindert, ausser wenn das Selen in Berührung mit einem Metall sich befindet.

3. Eine Selenzelle mit Platinelektroden und hergestellt aus Selen, dem etwa 3 pCt. Kupferselenid beigefügt sind, ist, selbst wenn sie nicht angelassen ist, sowohl in Bezug auf Leitfähigkeit als Empfindlichkeit einer ähnlichen aus gewöhnlichem Selen hergestellten und mehrere Stunden lang angelassenen Zelle überlegen. Sie verhält sich indessen nicht ganz gleich einer auf gewöhnliche Weise mit Kupferelektroden hergestellten Zelle.

4. In der gewöhnlichen Weise behandeltes käufliches Selen, welches stets absolut unempfindlich gegen Licht war, wurde durch Zugabe von etwas Metallselenid empfindlich gemacht.

5. Der grosse Abfall des Widerstandes, welcher bei Selenstücken mit eingeschmolzenen Elektroden nach dem Verlauf einiger Jahre bemerkt wurde, ist dem Kurzschlusse durch Selenide, welche sich auf Kosten der Elektroden gebildet haben, zuzuschreiben. Der Widerstand einer alten Zelle hob sich sofort von 10 Ohm auf 60000, wenn dieselbe mit einer 52 Volt Batterie verbunden und hierdurch der Kurzschluss ausgebrannt wurde.

6. Rotes Selen in Verbindung mit Kupfer oder Messing wird durch die Wirkung des Lichtes schnell gedunkelt, wahrscheinlich infolge der Bildung von Seleniden. Photographieen können auf Kupfer oder Messing, welches mit rotem Selen bedeckt ist, gedruckt und in der Dunkelheit lange Zeit aufbewahrt werden.

7. Der Widerstand des krystallinischen Selens

vermindert sich immer mit dem Ansteigen der Temperatur. Das Wachsen des Widerstandes beim Erhitzen, welches allgemein bemerkt wurde, wenn die Elektroden eingeschmolzen sind, erklärt sich dadurch, dass die Ausdehnung des Selens grösser ist, als die der Metallelektroden. Infolgedessen entsteht an der Berührungsstelle ungenügender Kontakt.

8. Krystallinisches Selen ist porös und absorbiert Feuchtigkeit aus der Luft.

9. Die Polarisation des Selens nach dem Durchgange eines Stromes ist polarisierter Feuchtigkeit zuzuschreiben.

10. Die im Selen gewöhnlich vorhandene Feuchtigkeit macht den scheinbaren Widerstand viel geringer, als den wirklichen Widerstand der Substanz.

11. Die Gegenwart von Feuchtigkeit ist für die Empfindlichkeit nicht wesentlich, scheint aber in geringem Masse günstig für dieselbe.

12. Wenn ein Strom durch Kupferselenid zwischen Platinelektroden geht, welche mit feuchtem Papier bedeckt sind, so wird rotes Selen an dem Anodenpapier und metallisches Kupfer an dem Kathodenpapier niedergeschlagen.

13. Wenn Kupferselenid die Kathode und ein Platinstreifen die Anode in Wasser bilden, so schlägt sich im Wasser rotes Selen, gemischt mit abgelösten Teilchen des Selenides im Wasser nieder.

14. Bei einem Gemische von Kupferselenid und Selen wird die Menge von abgelösten schwarzen Teilchen bedeutend vermindert, aber das Gewicht des getrennten roten Selens scheint grösser zu sein, als das nach dem Gesetze der elektrolytischen Zersetzung bedingte. Möglicherweise hat der elektrische Strom die Wirkung, reines krystallinisches Selen in feuchtem Zustande in die rote amorphe Varietät überzuführen.

15. Der durch die Einwirkung von Zink auf verdünnte Schwefelsäure entstandene Wasserstoff wirkt weder auf Kupferselenid, noch auf Selen in Berührung mit dem Zink ein.

16. Die photo-elektrischen Ströme, welche manchmal einsetzen, wenn Licht auf Selen fällt, hängen von der Gegenwart von Feuchtigkeit ab und sind ohne Zweifel galvanischen oder chemischen Ursprungs.

17. Versuche, welche gut angelassenes Selen in der thermoelektrischen Reihe über Platin zu stellen schienen, waren durch die Gegenwart von Feuchtigkeit beeinflusst. Trocknes Selen steht immer unter Platin. A.

Heizapparat für thermoelektrische Generatoren. Cox. (The Electrical Review. 1895. 935. S. 26.)

Der Apparat dient dazu, die Wärme unter einer Anzahl zusammen arbeitender Generatoren gleichmässig zu verteilen. Die Zentralkanäle aller Generatoren sind durch Röhren verbunden, so dass sie Teile von einer endlosen Leitung bilden, wie aus der Abbildung hervorgeht.

In diesem Kanal wird durch eine kleine Schwinge *k* welche durch einen ausserhalb befindlichen Motor bewegt wird, eine ständige Zirkulation der Luft aufrecht erhalten. Die Luft wird erhitzt, indem sie eine Anzahl von Röhren durchstreicht, welche von aussen durch Gas oder eine andere Wärmequelle geheizt werden. Innerhalb der Kanäle der Generatoren sind Abzweigungen angebracht, um die heisse Luft gegen die Enden der in den Wänden befestigten thermoelektrischen Elemente zu führen.

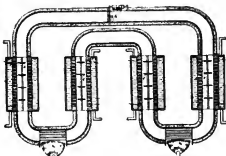


Fig. 8.

Unter den durch diese Anordnung sich ergebenden Vorteilen führt Verf. auch an, dass er glaubt, hierdurch eine einheitliche E. M. K. von all den auf diese Weise gespeisten Generatoren erhalten zu können. Er glaubt ferner, dass ein grosser Anteil der Hitzenergie zur Ausnützung gelangt. A.

Galvanoplastik auf Glas oder Porzellan. (L'Electricien 1895. 250.)

Bereits in einer früheren Nummer[1]) haben wir über Anwendung der Galvanoplastik in der Keramik berichtet. Wir entnehmen obiger Quelle weitere Mitteilungen.

Hansen empfiehlt, das Glas oder Porzellan zuerst mit einer den Strom leitenden Schicht zu überziehen, und hierin liegt die hauptsächlichste Schwierigkeit, denn diese zwischen dem Träger und der Metalldecke befindliche Schicht würde sich nicht mehr entfernen lassen. Ihre Zusammensetzung muss daher eine derartige sein, dass sie das Haften der Metallschicht nicht hindert.

Man bedient sich zu diesem Zwecke einer Gold- oder Platinlösung in Äther, dem so viel einer Lösung von Schwefel in einem schweren Öl zugefügt ist, dass sich das Ganze nach leichtem Erhitzen mit einem Pinsel auftragen lässt.

Man erhitzt sodann das betr. Stück leicht in einer Muffel bis zur vollkommenen Verflüchtigung des Schwefels und des Chlors. Das Gold- oder Platin haften dann an der Oberfläche und man kann das Objekt in ein gewöhnliches galvanoplastisches Bad bringen.

Um einen Kupferniederschlag zu erzielen, muss dieses Bad aus 2 Teilen Kupfersulfat und 3 Teilen destilliertem Wasser bestehen, für den Silberniederschlag aus 17 Teilen Silbernitrat, 13 Teilen Cyankalium, gelöst in 300 Teilen Wasser. Zur Vergoldung benutzt man 7 Teile Gold, welche zuerst in Königswasser gelöst und daraus mit Ammoniak niedergeschlagen wurden. Der noch feuchte Niederschlag wird in eine heisse Lösung von 9 Teilen Cyankalium und 90 Teilen Wasser gebracht. Ein Gemisch von 10 Teilen Goldlösung mit einem Teile einer Silberlösung giebt einen Goldniederschlag mit grünlichem Schiller, während Gemisch der gleichen Goldmenge mit einem Teile Kupferlösung einen rötlichen Niederschlag ergiebt. F.

Kapazitätsmessung einer Sammlerbatterie, welche fünf Jahre im Betriebe steht. K. Strecker und Th. Karrass. (Elektrotechn. Ztsch. 1895. 42. 669.)

Die Batterie besteht aus 120 Tudor'schen Sammlern zu 52 A-Stunden für 10 A. Entladestrom ausge-

[1]) Siehe diese Zeitschrift I. 226.

rüstet und befindet sich seit 1890 im Haupttelegraphenamt in Berlin in Betrieb, ohne dass eine Ausbesserung an den Zellen selbst nötig wurde.

Es ergab sich, dass die Kapasität dieser Batterie nicht unbedeutend gewachsen war, ebenso die einer Reservebatterie von 30 Zellen. Es ist gelegentlich behauptet worden, dass eine wenig beanspruchte Batterie, die niemals oder selten his sur Erschöpfung entladen wurde, an ihrer Kapazität Einbusse erleidet. Der hier vorliegende Fall, wo die Batterien $3^1/_2$ Jahre lang nur gans schwach entladen wurden, bestätigt eine solche Meinung nicht.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Herstellung von positiven Elektroden für elektrische Sammler. Akkumulatoren-Werke Hirschwald, Schäfer & Heinemann in Berlin. D. R. P. 82787. Erster Zusatz zum Patente 80420.[1])

Nach dem Verfahren des Haupt-Patentes Nr. 80420 stellt man dichte Elektroden für elektrische Sammler her, indem man aus reinem Bleiglycerat mit oder ohne Anwendung leitender Träger gebildete Elektroden passender Gestalt der oxydierenden Wirkung des elektrischen Stromes bei Anwesenheit von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure aussetzt.

Im Laufe der praktischen Versuche seigte es sich, dass zur Herstellung von positiven Elektroden nicht eine mit Hilfe von chemisch reinem Glycerin, sondern eine mit Hilfe von Rohglycerin gewonnene Bleiglyceratmasse besonders geeignet ist.

Derartige positive Elektroden, für welche sich die Anwendung von Hartblei für den leitenden Träger empfiehlt, haben sich als äusserst halthar und leistungsfähig erwiesen, während die Benutzung von reinem Glycerin für Herstellung der Bleiglyceratmasse sich gerade am besten für negative Elektroden eignete.

Auch in diesem Fall ist die Anwendung von Hartblei für den leitenden Träger dem Weichblei vorzuziehen.

Dieses verschiedene Verhalten des Rohglycerins und Reinglycerins schien seinen Grund in den Verunreinigungen des ersteren zu haben, welche durch den Schwefelsäure- und Alkalipermanganat enthaltenden Elektrolyt und den elektrischen Strom umgesetzt in ihren so entstandenen Verbindungen das Bleimolekül und das aus dem Elektrolyt gebildete Manganmolekül in obigem Sinne beeinflussen.

Versuche haben nun ergeben, dass die Verunreinigungen des Rohglycerins für die mit demselben hergestellten Elektroden teils von schädlichem, teils von vorteilhaftem Einfluss sind, und dass letzterer doch derart überwiegt, dass die positiven Elektroden, welche mit aus Rohglycerin erzengtem Bleiglycerat hergestellt sind, als recht leistungsfähig sich erweisen. Für die negativen Elektroden ist allerdings die Verwendung von Rohglycerin nicht angeseigt, namentlich wohl wegen des Kalkgehaltes.

Als Verunreinigungen des Rohglycerins, welche die Verwendung des letzteren sur Erzeugung der Bleiglyceratmasse für positive Elektroden besonders vorteilhaft machen, wurden festgestellt: Buttersäure, Hydrakrylsäure, Milchsäure und andere Säuren der Reihen $C_n H_{2n} O_2$ und $C_n H_{2n} O_3$[2]) (mit Ausnahme der Caprinsäure ($C_{10} H_{12} O_2$) und der höheren Säuren).

Diese Säuren setsen sich bei der Elektrolyse su Kohlenoxyd, Kohlensäure, Ameisensäure, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Krotonaldehyd u. s. w. um. Durch ein derartiges Ergebnis der Elektrolyse wird das sich bildende Bleisuperoxyd-Mangansuperoxydmolekül in der Weise beeinflusst, dass sein Aufspeicherungs- und Abgabevermögen für elektrische Energie in bedeutender Weise erhöht wird.

Auf Grund dieser Ermittelungen empfiehlt es sich also, für die Herstellung positiver Elektroden das durch das Haupt-Patent gekennzeichnete Verfahren in der Weise auszuführen, dass man das dabei zu verwendende Bleiglycerat mit Hilfe von Rohglycerin herstellt.

Nach vorliegender Erfindung aber kann man mit gans besonderem Vorteil dieses Rohglycerin ersetzen durch Glycerin, welchem Buttersäure, Hydrakrylsäure, Milchsäure bezw. Säuren dieser Reihen sugesetzt sind. Derartige positive Elektroden sind in Bezug auf Leistungsfähigkeit und Festigkeit den mit aus Rohglycerin erseugtem Bleiglycerat hergestellten wegen des Mangels an schädlichen Verunreinigungen noch überlegen.

Verfahren zur Herstellung von negativen Elektroden für elektrische Sammler. Akkumulatoren-Werke Hirschwald, Schäfer & Heinemann in Berlin. D. R. P. 82792. Zweiter Zusatz zum Patente 80420.[1])

In dem ersten Zusatz-Patent (Nr. 82787) ist bezüglich der negativen Elektroden angegeben worden, dass deren Herstellung im Gegensatz zu den positiven Elektroden mit chemisch reinem Glycerin erfolgen solle.

Eingehende Versuche haben jedoch ergeben, dass es sweckmässig ist, bei der Herstellung der negativen Elektroden dem chemisch reinen Glycerin einen Zusatz von Buttersäure su geben, da hierdurch die Reduktion des Bleiglycerats befördert wird.

Elektrodenplatte für elektrische Sammler. Fritz Dannert und Johannes Zacharias in Berlin. D. R. P. 82798.

Elektrodenplatte für elektrische Sammler, dadurch gekennseichnet, dass die wirksame Masse aus einem Gemisch von Metallen oder Metalloxyden mit einer Chromgallerte hergestellt wird.

Masse für Sammler-Elektroden. Moricz Engl und Floris Wüste in Wien. D. R. P. 83154.

Eine Abänderung der im Haupt-Patent No. 75555 geschützten Masse, gekennseichnet durch einen Zusatz von Ammoniak, zum Zweck der Bindung des Bleioxydes mittels des gleichfalls gegenwärtigen Magnesiumsulfates, wodurch eine auch nach dem Formieren haltbare, schnell su formierende Masse erhalten werden soll.

Vorrichtung zur Elektrolyse mit Quecksilber-Kathode. Alf Sinding-Larsen in Christiania (Norwegen). D. R. P. 83539. Zusatz zum Patente 78906.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Abänderung der durch Patent Nr. 78906, Anspruch 2 gekennzeichneten Vorrichtung. Im Nachstehenden soll die Erfindung an Hand der beiliegenden Zeichnung beschrieben werden, welche im Vertikalschnitt durch die



Fig. 9.

1) Siehe diese Ztschr. II. 43.
2) Cf. Beilstein, III. Aufl., 93, I. Band, S. 384 bis 498, S. 537 bis 580.

1) Siehe diese Ztschr. II. 43.

Elektrodenzone eine entsprechende Ausführungsform des Apparates zeigt.

Nach dieser Ausführungsform dient das innere Gefäss G^1 als Behälter für die Reaktionsflüssigkeit, und die amalgamierte Blechtrommel *A* befindet sich deshalb innerhalb dieses Gefässes. *P* ist die Anode, die vorzugsweise aus Kohle oder anderem zweckmässigen Material besteht und eine Form hat, die für die Aufnahme der oben darauf befindlichen Quecksilber-Kathode *Q* geeignet ist. *O* ist ein Rohr aus nicht leitendem Material mit seitlichen Schutzöffnungen oberhalb der Anode. *E* ist das äussere Gefäss, das als Behälter für die Salzöffnung dient, die in diesem Falle durch das Rohr *O* eingepresst wird; die Schlitze des Rohres sind so schmal und der Druck ist so hoch, dass die Flüssigkeit das Quecksilber ausser Berührung mit der Kohlenanode hält. Ein Stück dünnes Gewebe oder dergleichen kann über die Anode und das Rohr oder gar durch die Schlitze des Rohres gelegt werden, um eine Berührung des Quecksilbers mit der Kohle völlig zu verhindern.

Es ist klar erkennbar, dass bei dieser Einrichtung das Alkaliamalgam an der Unterseite des Quecksilbers gebildet wird und durch das Quecksilber bis an die Trommel hinaufsteigt, während bei der Vorrichtung des Haupt-Patentes das Amalgam zuerst in nach unten gehender Richtung bewegt werden muss, um unter die Kanten des inneren Gefässes zu gelangen.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

v. Romocki, S. J., Geschichte der Explosivstoffe. I. Geschichte der Sprengstoffchemie, der Sprengtechnik und des Torpedowesens bis zum Beginn der neuesten Zeit. Berlin 1895. Verlag von Robert Oppenheim (Gustav Schmidt.) Preis broch. M. 12. — (geb. M. 14.50).

Bei der grossen Wichtigkeit der Explosivstoffe für die weitesten Gebiete der Industrie und Technik wird dieses Werk nicht verfehlen, hervorragendes Interesse zu erwecken. Dasselbe wird in drei Bänden eine geschichtliche Darstellung des Entwicklungsganges der Sprengtechnik von den ersten Anfängen des Schiesspulvers bis zu den neuesten Ergebnissen enthalten.

Der vorliegende erste Band enthält die Geschichte der Sprengstoffchemie, der Sprengtechnik und des Torpedowesens bis zum Beginn der neuesten Zeit, und es sind in demselben in interessanter fesselnder Darstellung die Kriegsfeuer und Explosivstoffe der Römer und Griechen, sowie diejenigen der abendländischen Völker geschildert. Die Litteratur ist in reichstem Masse benutzt und zahlreiche Reproduktionen alter Handschriften, Urkunden, Stiche u. s. w. beigefügt.

Wir werden beim Erscheinen der weiteren Bände, in welchen die Geschichte elektrischer Zünder und dazu gehöriger Zündmassen für die Leser unserer Zeitschrift in erster Linie von Interesse sein wird, auf dieses Werk ausführlicher zurückkommen und machen einstweilen auf dasselbe aufmerksam.

Dr. Max Le Blanc, Privatdozent an der Universität Leipzig, **Lehrbuch der Elektrochemie.** Leipzig 1896. Verlag von Oscar Leiner. Preis M. 4.50.

Als ein umfassendes Lehrbuch des Gesammtgebietes der Elektrochemie kann vorliegendes Werk nicht betrachtet werden, da es den praktischen und technischen Verhältnissen nur in untergeordnetem Masse Rechnung trägt und da auch die Theorie der Elektrochemie, welche den Hauptinhalt des Buches ausmacht, einseitig und ohne Berücksichtigung anderer Ansichten auf Grund der Jonentheorie entwickelt ist. Insbesondere hätten sich in dem Kapitel »Ansichten über den Vorgang bei der Elektrolyse« auf Seite 34 bis 39 noch manche Ansichten anderer Forscher als der dort genannten zufügen und eventuell auch widerlegen lassen; hierdurch erhielte dieses Kapitel und vielleicht auch das ganze Werk einen mehr objektiven Anstrich. Für denjenigen, welcher sich mit den Grundlagen der elektrolytischen Dissociationstheorie und besonders deren Anwendung auf die Theorie der galvanischen Elemente vertraut machen will, kann dieses Werk wegen der ausführlichen Behandlung der betreffenden Materie als ein zweckdienlicher Führer bezeichnet werden.

PATENT-ÜBERSICHT.

Deutsche Patente.

Anmeldungen.

(Deutscher Reichsanzeiger vom 17. Oktober bis 14. November 1895.)

Kl. 21. M. 11655. Gefäss für elektrische Batterien. — John Miles Moffat, Earlsfield, Engl. — Vom 26. März 1895.

Kl. 21. R. 9490. Verfahren zur Befestigung von Drähten an Isolatoren. — Heinr. Rudolf, Berlin N.W., Alt-Moabit 98. — Vom 24. April 1895.

Kl. 21. T. 4384. Elektrodenplatte für Stromsammler. — Julius A. Timmis, London. — Vom 28. Januar 1895.

Kl. 21. W. 11041. Aufbau von Thermoelementen zu grösseren Batterien. — Alfred Wunderlich, Brüssel. — Vom 29. Juni 1895.

Kl. 40. H. 16094. Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse im Schmelzfluss. — Fr. Hornig, Taucha b. Leipzig. — Vom 11. Mai 1895.

Kl. 48. B. 17918. Vorrichtung zum Galvanisieren. — John Bossard, Dubuque, Jowa, V. St. A. — Vom 23. Juli 1895.

Kl. 48. H. 15798. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von reinem Blei. — Dr. Ludwig Höpfner, Berlin S.W., Anhaltstr. 6. — Vom 27. Februar 1895.

Kl. 48. H. 16090. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung poröser Metalle. — Dr. Ludwig Höpfner, Berlin S.W., Anhaltstr. 6. — Vom 10. Mai 1895.

Kl. 48. H. 16112. Einrichtung zur Herstellung von Metallniederschlägen auf elektrolytischem Wege. — Richard Heathfield u. William Stepney Rawson, London. — Vom 20. Mai 1895.

Kl. 49. Z. 2029. Verfahren zur Herstellung nahtloser Rotationskörper durch kombinierte elektrolytische und mechanische Arbeitsweise. — Carl Zipernowsky, Budapest. — Vom 6. Mai 1895.

Kl. 75. K. 12805. Elektrodensystem für elektrolytische Prozesse. — Dr. Carl Kellner, Wien und Hallein. — Vom 13. April 1895.

Kl. 75. St. 3900. Herstellung nitrierter, insbesondere als elektrolytische Membran verwendbarer Gewebe. — Dr. E. Steffahny, Berlin W., Frobenstr. 17. — Vom 18. Mai 1894.

Kl. 75. W. 11216. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeit. — Julius Weiss, Brünn. — Vom 7. September 1895.

Erteilungen.

Kl. 21. No. 84423. Verfahren zur Herstellung von Elektrodenplatten für elektrische Sammler. — C. Luckow, Köln-Deutz, Düppelstr. 13. — Vom 8. Juni 1894 ab.

Kl. 22. No. 84607. Verfahren zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen aus Nitrotoluolbasen mittels Elektrolyse. — Gesellschaft für chemische Industrie, Basel. — Vom 23. März 1895 ab.

Kl. 75. No. 84547. Verfahren zur Elektrolyse. — Dr. W. Bein, Berlin W., Schaperstr. 36. — Vom 22. Oktober 1893 ab.

Übertragungen.

Kl. 21. No. 19026. Neuerungen an galvanischen Polarisations-Batterien oder Sekundär-Batterien. — Vom 8. Februar 1881 ab. — Übertragen auf die Akkumulatoren-Fabrik, Aktiengesellschaft, Hagen in Westfalen.

Zurücknahme von Anmeldungen.

Kl. 75. K. 10110. Elektroden für technische Elektrolyse. — Vom 26. August 1895.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21. No. 46713. Elektrische Sammelbatterie mit zylinderförmiger oder prismatischer Bleisuperoxydelektrode, welche von einer gleichgestalteten Bleielektrode durch Asbestleinewand getrennt ist. — Prosper van der Smissen, Alost, Belgien. — Vom 26. September 1895. — S. 2090.

Kl. 21. No. 46755. Bleisuperoxyd-Kohlenelektrode in Röhrenform, welche durch einen Isolationsmantel zu einem Behälter ausgebildet ist und eine zweite auf Blei niedergeschlagene Zinkelektrode einschliesst. — Henry Leitner und Emanuel Reicher, Niederschönhausen. — Vom 19. September 1895. — L. 2544.

Kl. 21. No. 47179. Zink-Kohle-Element mit je einem Ablaufhahn aus Hartgummi an der Thonzelle und dem Elementglase. — Wolfg. Goller, Hof. — Vom 30. Juli 1895. — G. 2456.

Kl. 21. No. 47398. Aus durchlöcherter Platte mit nahtartig durchgezogenem Platindraht bestehende Elektrode. — Dr. Carl Kellner, Wien. — Vom 11. Oktober 1895. — K. 4266.

Kl. 21. No. 47482. Elektrode aus Platinfolie mit Drähten oder Blechen aus anderem leitenden Stoff zur Versteifung und Stromzuleitung. — W. C. Heraeus, Hanau a. M. — Vom 18. September 1895. — H. 4691.

Kl. 21. No. 47563. Bleirahmen für Akkumulatoren-Masse-Platten mit in der Mitte angeordnetem Ableitungssteg. — Marschner & Co., Berlin, Friedrichstrasse 47. — Vom 17. Oktober 1895. — M. 3337.

Kl. 75. No. 47253. Zellen für Elektrolyse aus poröser Masse mit glasierter Umfassung und porös gebliebenen Scheidewänden (Diaphragmen). — A. B. Schwarz, Charlottenburg, Bismarckstr. 88/89. — Vom 28. September 1895. — Sch. 3736.

Kl. 75. No. 47254. Zellen für Elektrolyse aus poröser Masse mit glasiertem Rand und Überlaufrohr. — A. B. Schwarz, Charlottenburg, Bismarckstr. 88/89. — Vom 28. September 1895. — Sch. 3737.

Verlängerung der Schutzfrist.

Kl. 21. No. 9245. Zelle für galvanische Elemente u. s. w. — C. Rammelsberg, Berlin S.W., Schönebergerstrasse 10. — Vom 8. November 1892. — R. 535.

Ausländische Patente.

Amerika.

No. 546348. Elektrolytischer Apparat. — William A. Rosenbaum, Montclair, N. J., übertragen auf The Mathieson Alkali Works, Virginia. — Vom 20. Dezember 1894.

No. 546353. Elektrolytischer Apparat. — Alf Sinding-Larsen, Christiania, Norwegen. — Vom 9. Juli 1894.

No. 546483. Apparat zur Herstellung elektrolytischer Niederschläge. — Henry L. Bridgman, Blue Island Ill. — Vom 22. Dezember 1894.

England.

No. 16022. Batteriezelle. — Edward Bunnet und Fred. Foy Smith, The Grammar School, Park Lane, bei Wigan.

No. 16350. Galvanische Batterie. — E. A. Wunderlich, Deutschland.

No. 16557. Elektrolytische Gewinnung von Gold und Silber. — Emile Andreoli, London.

No. 16569. Elektrode. — Ludwig Epstein, London.

No. 15582. Akkumulatorenplatte. — Fred Newel Tilton, London.

No. 16702. Element für Sekundärbatterien. — Prosper Vandersmissen, London.

No. 16728. Voltaische Batterie. — Will. Shaw, Glasgow.

No. 16826. Elektrolyse von Salzlösungen. — Emile Andreoli, London.

No. 16950. Elektrolytisches Bad. — James Henry George, New York.

No. 17702. Neuerung in Batteriegehäusen. — Giuseppe Fabbro, London.

No. 17264. Trockenzelle. — Chr. Edmund Conrad Jungnickel, London.

No. 17288. Elektrolytische Zersetzung von alkalischen Salzen. — William Adolph Rosenbaum, Manchester.

No. 17481. Neuerung in der Elektrolyse. — Robert Hall Best, London.

No. 17505. Neuerung in der Elektrolyse. — Carl Hoepfner, London.

No. 17525. Elektrolytische Herstellung von Bleichflüssigkeit. — Carl Kellner, London.

No. 17528. Verfahren zur Herstellung elektrolytischer Niederschläge und Elektroplattierungen. — Alfred Francis Bilderbeck Goniess, London.

No. 17573. Neuerung in der Elektrolyse. — Graydon Poore, London.

No. 17603. Galvanische Batterie. — Michael Martin Bair, London.

No. 17655. Akkumulator. — Bernhard Mervyn Drake u. John Marshall Gorham, Westminster, England.

Frankreich.

No. 247079. Neues Isolationsmaterial für elektrische Kabeln. — Gentssch und Société J. N. Scanavi. — Vom 30. April 1895.

No. 247174. Elektrischer Zählapparat. — Pelonx. — Vom 6. Mai 1895.

No. 247368. Galvanische Batterie mit Luftzuführung und deren Anwendung. — Lévy. — Vom 11. Mai 1895.

No. 247535. Verfahren und Apparate, um durch Elektrolyse Niederschläge von Zink und anderen Metallen zu gewinnen. — Heathfield und Rawson. — Vom 20. Mai 1895.

No. 247544. Verfahren zur Herstellung einer aktiven Masse für elektrische Akkumulatoren. — Hammacher. — Vom 20. Mai 1895.

No. 247579. Spiralförmige Platten für Akkumulatoren. — De la Touche et Demarquet, Paris. — Vom 29. April 1895.

(Aufgestellt durch das Patent- und technische Bureau von C. Gronert in Berlin.)

S. Fischer, Verlag (technologisch Abteilung), Berlin W. — Druck von Theodor Hofmann, Gera (Reuss).

Elektrochemische Zeitschrift.

Heft 10. 1896.

ÜBER ELEKTROCHEMISCHE VORGÄNGE.

Von *Alfred H. Bucherer.*

Bei der Prüfung der charakteristischen Merkmale der verschiedensten Energiearten machen wir die Wahrnehmung, dass diese Merkmale sich am prägnantesten beim Übergang der einen Energieart in eine andere zeigen. Hierin liegt begründet, dass wir geneigt sind, Energieänderungen dadurch zu erklären, dass wir der sich umwandelnden Energieart Attribute der neu auftretenden zuschreiben. Eine solche Auffassung des Wesens von Energieänderungen scheint mir im Gebiete der Elektrochemie hemmend auf die Entwicklung der Wissenschaft gewirkt zu haben. Ebensowenig wie wir aus der Betreibung einer Dynamomaschine durch ein sinkendes Gewicht schliessen, dass die Schwerkraft bereits Attribute der elektrischen Energie enthalte, dürfen wir zur Erklärung des elektrischen Stromes, welcher von einem Voltaschen Elemente geliefert wird, annehmen, die chemische Energie enthalte bereits Attribute der elektrischen, etwa in der Form geladener Jonen. Wenn man einwenden wollte, eine solche Hypothese beantworte viele Fragen, so möchte ich zu bedenken geben, ob manche dieser Fragen vom Standpunkte des uns zu Gebote stehenden Beobachtungsmaterials überhaupt berechtigt sind.

Giebt man zu, dass es kein wissenschaftliches Postulat sei, dass die chemischen Kräfte eines elektrochemischen Systems bereits elektrischer Natur seien, so tritt die Frage auf, wie die hierhin gehörigen Erscheinungen, die bisher auf Grund der Hypothese geladener Jonen interpretiert wurden, zu erklären sind. Unter diesen Erscheinungen haben die elektrostatischen Ladungen der Elektroden eines Voltaschen Elementes immer hervorragendes Interesse beansprucht. Aus dem Gesetze der Erhaltung der Energie ergiebt sich, dass bei einem beliebigen System, in welchem eine Energieänderung eintreten kann, welche aber durch unkonservative Kräfte gehindert wird, ein Zwangszustand eintritt, welcher die Attribute der neu auftretenden Energie aufweist. Dieser Zwangszustand wird durch minimale Abnahme der sich umwandelnden Energie erzeugt. Bewege ich z. B. einen ungeschlossenen Leiter, sich selbst parallel bleibend, in einem gleichförmigen magnetischen Feld, so dass die Kraftlinien geschnitten werden, so ist damit ein System gegeben, in welchem mechanische Energie in elektrische umgesetzt werden kann und deshalb muss sich ein Zwangszustand elektrischer Natur einstellen. Bekanntlich weist ein solcher Leiter elektrostatische Ladungen auf. Ebensowenig, wie die mechanische Energie, welche diese Ladungen erregt, elektrischer Natur ist, kann die chemische Energie, welche den Elektroden ihre Ladungen erteilt, elektrischer Natur sein. Die Frage nach dem Ort der elektromotorischen Kraft in der Voltaschen Kette kann also nur in dem Sinne berechtigt sein, wie wir nach dem Ort der elektromotorischen Kraft in dem eben erwähnten elektromagnetischen System fragen würden.

Die moderne Theorie der Elektrolyse verlegt den Ort der elektromotorischen Kraft an die Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt und Ostwald hat mit Zuhilfenahme des Prinzips der elektrischen Doppelschichten diese hypothetischen einzelnen Potentialunterschiede zu messen gesucht. Die diesen Messungen zu Grunde liegenden Erscheinungen sind nun, wie wir sehen werden, deshalb von Bedeutung, weil sie ihren Ursprung einer physikalischen Grösse verdanken, welche, wie mir scheint, in der zukünftigen Theorie der Elektrolyse eine Hauptrolle spielen wird, es ist die Dampfspannung. — Infolge der eingangs gemachten Überlegung dürfen wir annehmen, dass ein Tropfen Quecksilber, welcher sich in einer Säurelösung befindet, keine elektrischen Ladungen aufweisen kann; denn ist der Tropfen vollkommen homogen und ist das ganze System von gleichmässiger Temperatur und die Lösung von gleichmässiger Konzentration, d. h. ist die Möglichkeit von Lokalströmen ausgeschlossen, so ist ein System gegeben, in welchem chemische Energie nur in Wärme übergehen kann und

es kann daher kein elektrischer Zwangszustand eintreten. In einem Voltaschen Element setzt sich chemische Energie in elektrische um und es zeigen daher die Pole eines offenen Elementes eine elektrostatische Potentialdifferenz. Indem nun die moderne Theorie die Annahme macht, dass „in" einem durchweg homogenen Leiter keine Potentialdifferenz bestehen könne, verlegt sie den Sitz derselben an die Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode. Wie irrig eine solche Auffassung ist, geht aus dem oben angeführten Beispiel einer Potentialdifferenz hervor, welche durch magnetische Induktion entstanden war. Denn hier haben wir offenbar einen durchaus homogenen Leiter, dem wir durch geeignete Bewegung eines Magneten eine Potentialdifferenz an seinen Enden erteilen, ohne die Hypothese einer Doppelschicht zur Erklärung dieses Zwangszustandes heranziehen zu können. Dass die Frage der Homogenität oder Heterogenität eines Leiters mit der Verteilung des Potentials direkt etwas zu thun habe, ist eine Annahme, die durch kein einziges Experiment gestützt wird. Vielmehr hängt diese Verteilung ausschliesslich von den in den einzelnen Punkten des Systems herrschenden Umständen ab, welche die Energieänderung begünstigen, bezw. aufhalten. Hieraus geht hervor, dass die Erscheinungen der Elektrokapillarität eine wesentlich andere Erklärung erfordern, als Ostwald ihnen zu geben versucht hat. Um uns eine Vorstellung von dem Wesen dieser interessanten Erscheinungen zu machen, müssen wir die Beziehungen von Dampfspannungen und elektromotorischen Kräften der Betrachtung unterziehen. — Des Coudres hat zuerst gezeigt,[1]) dass man den Umstand, dass zwei Flächen einer und derselben Flüssigkeit, welche verschiedene Krümmung besitzen, verschiedene Dampfspannung aufweisen, zur Erzeugung von elektrischen Strömen verwenden kann. Bringt man zwei Quecksilbertropfen von verschiedener Grösse in die Lösung eines Quecksilbersalzes, so geht ein Strom innerhalb der Flüssigkeit vom kleineren Tropfen zum grösseren, welch letzterer kleinere Dampfspannung besitzt.

Ein solcher Vorgang ist umkehrbar und die maximale E. M. K. ist, wenn wir die in einer sehr kurzen Zeit stattfindende Energieänderung in Betracht ziehen, eindeutig bestimmt, durch die in dieser Zeit sich vollziehende Änderung der Oberflächenenergie. Hat man nun zwei Quecksilberflächen von gleicher Krümmung, etwa die Oberflächen von zwei Quecksilbermassen, welche sich in einem zylindrischen Gefäss von gleichem Querschnitt befinden und denkt man sich diese Flächen in einer Schwefelsäurelösung mit den Polen einer Elektrizitätsquelle von kleiner E. M. K. verbunden, so ist das System polarisiert und es muss sich ein solcher Zwangszustand von der Natur der Oberflächenspannung, bezw. Dampfspannung herstellen, welcher einen der eingeschalteten Kraft entgegengesetzten Strom erzeugen würde. Das ist aber nur möglich, wenn die Kathodenfläche sich zusammen zu ziehen und die Anodenfläche sich auszudehnen strebt. Dies beobachten wir im Kapillarelektrometer.

Um aber die Erscheinungen des Kapillarelektrometers ganz zu erklären, müssen noch die Wirkungen eines Nebenumstandes berücksichtigt werden. Ist das Quecksilber der Kapillare kathodisch polarisiert, so wird beim Steigern der eingeschalteten Kraft sich allmählich der Einfluss einer elektrolytischen Wasserstoffabscheidung, welche ja bereits durch sehr kleine Kräfte hervorgerufen wird, bemerkbar machen. Ähnlich wie beim Platin und Palladium wird der Wasserstoff an der Oberflächenschicht ein Amalgam bilden.[1]) Durch diese Wasserstoffabscheidung verringert sich die Oberflächenspannung, so dass von einem gewissen Werte der eingeschalteten E. M. K. an die Verringerung der Oberflächenspannung überwiegt. Diesen Wert bezeichnet Ostwald als die E. M. K., welche dem Maximum der Oberflächenspannung entspricht. Von diesem Werte an nimmt die Oberflächenspannung bei steigender E. M. K. ab. Die Konzentrationsänderungen, welche in der Nähe der Quecksilberoberfläche stattfinden, sind, wie Warburg gezeigt hat, auch von Einfluss. Bei kathodischer Polarisation des Quecksilbers erhöhen sie die Oberflächenspannung. Bei wasserzersetzenden Metallen wie Zink und Eisen überwiegt, wenn diese Amalgame bilden, der Einfluss der Wasserstoffabscheidung von Anfang an, so dass eine Vergrösserung der Oberflächenspannung dadurch erzielt werden kann, dass das Amalgam zur Anode gemacht wird, wodurch der Wasserstoff entfernt wird. Von einem gewissen Werte der elektromotorischen Kraft an überwiegt dann in diesem Falle das Bestreben der Oberflächenvergrösserung, welches von der anodischen Polarisation an sich herrührt. Dass ganz allgemein die beim Quecksilber wahrnehmbaren Erscheinungen auch in ganz analoger Weise bei festen Metallen auftreten, geht aus mannigfaltigen Beobachtungen hervor. So fand Barus,[2]) dass, wenn ein ge-

[1]) Des Coudres, Wiedem. Ann. 46, 292, 1892.

[1]) G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität, II, p. 732.

[2]) C. Barus, American Chem. Journal 12 No. 3, 1890.

dehntes Metall einem nicht gedehnten in einer elektrolytischen Lösung eines seiner Salze gegenüber gestellt wurde, das gedehnte Metall die Kathode war. Offenbar entsprechen hier gedehntes und nicht gedehntes Metall dem nicht komprimierten und dem komprimierten Quecksilber in dem Experiment von Des Coudres und zwar ist bemerkenswert, dass Barus dieses Verhalten auch bei solchen Metallen beobachtete, welche gemäss der Ostwaldschen Anschauung in Berührung mit einem Elektrolyten ein negatives Potential annehmen. Dass ein komprimiertes Metall gegenüber dem nicht komprimierten die Anode sein muss, ergiebt sich ganz allgemein aus energetischen Betrachtungen —. Ein Pendant zu den Barusschen Beobachtungen sind die Erscheinungen der kathodischen Elektrostriktion. Ebenso wie sich eine kathodische Quecksilberfläche zusammen zu ziehen sucht, streben auch feste elektrolytisch sich abscheidende Metalle ihre Oberfläche zu verkleinern und geben so zu dem interessanten Phänomen der Elektrostriktion Veranlassung.

Indem wir uns wieder dem Quecksilber zuwenden, erinnern wir uns daran, dass die Änderung der Oberflächenenergie, welche stattfindet, wenn wir zwei Flächen von verschiedener Krümmung in einer Quecksilbersalzlösung gegenüber stellen, auch durch die Arbeit der Dampfspannung ausgedrückt werden kann. Indem nämlich die Fläche mit der grösseren Krümmung eine höhere Dampfspannung besitzt, als die andere, kann man den Vorgang als eine isotherme Destillation des Quecksilbers vom kleineren Tropfen zum grösseren darstellen und die während einer sehr kurzen Zeit geleistete Arbeit ist proportional dem Logarithmus der beiden Dampfdrucke der bezüglichen Flächen. Also ist auch die maximale elektromotorische Kraft die erzielt werden kann — wir sehen von den Einflüssen der durch den Stromdurchgang verursachten Konzentrationsänderungen und anderen sekundären Wirkungen ab — proportional dem Logarithmus der Dampfspannungen. Hier haben wir einen Fall, wo wir die Energie eines Elementes ganz ohne die Hypothese von elektrostatisch geladenen Jonen ausdrücken können und der Begriff der Lösungstension würde, auf diesen Fall angewandt, sicher nicht zur Aufklärung des Vorgangs beitragen. Dass die Lösungstension ganz allgemein eine bestimmte einzelwertige Funktion der Dampfspannung der Metalle ist — zunächst für konstante Temperatur — ergiebt sich schon aus der Betrachtung des oben erörterten Elementes. Dass die Lösungstension sich mit der Temperatur in derselben Weise ändern muss, geht aus folgender Überlegung hervor. Man habe ein Gefäss mit Wasser in Berührung mit gesättigtem Wasserdampfe. Letzterer enthält gemäss dem Massenwirkungsgesetz Moleküle von Wasserstoffgas, Sauerstoffgas und von H_2O. Bringe ich den Wasserstoff und Sauerstoff von den im gesättigten Dampfe eingenommenen Partialdrucken auf atmosphärischen Druck, indem ich sie unter minimaler Arbeitsleistung ausscheide, so muss diese Arbeitsleistung der E. M. K. proportional sein, die zu einer umkehrbaren Elektrolyse des Wassers erforderlich ist; indem eben die beiden Phasen des Wassers mit einander im Gleichgewicht sind, wird bei fortgesetzter Ausscheidung der beiden Gase aus dem gesättigten Dampfe Wasser auf Kosten der Wärme der Umgebung fortgesetzt verdampfen, so dass es gleichgültig ist, ob die ausgeschiedenen Gase dem unten befindlichen Wasser oder dem oben befindlichen Dampfe entnommen werden. In beiden Fällen wird Anfang- und Endzustand des Systems also auch die Arbeitsleistung dieselbe sein. Richten wir nun zunächst unser Augenmerk auf die Ausscheidung der Gase aus dem Dampfe, so ist es einleuchtend, dass wir die hierbei aufgebotene Arbeit auf zwei unabhängige Teile beziehen können. Denn einerseits hängt dieselbe vom Druck der ausgeschiedenen Gase und andrerseits von den Partialdrucken des Sauerstoffs und Wasserstoffs d. h. vom Dissoziationsgrade des gesättigten Dampfes ab. Diese beiden Faktoren sind aber unabhängig von einander. Also ist auch die elektromotorische Kraft, die ich zur Elektrolyse aufbieten muss, von dem Druck des Wasserstoffs und Sauerstoff und andrerseits vom Gleichgewichtszustande des Wasserdampfes einzeln abhängig. Erhöhe ich nun die Temperatur des Gaselementes, so ändert sich, wenn das Volum der ausgeschiedenen Gase konstant gehalten wird, der Druck derselben und andrerseits der Gleichgewichtszustand des Wassers. Die stattfindende Änderung der Volumenergie der ausgeschiedenen Gase ist nun gleich der durch diese Temperaturerhöhung hervorgebrachten Änderung des thermodynamischen Potentials und da letzteres durch Anfangszustand und Endzustand der Gase eindeutig bestimmt ist, so ist auch die Änderung der Lösungstension eindeutig bestimmt d. h. die Volumenergie der Gase und die „elektrolytische“ Volumenergie derselben sind indentische Temperaturfunktionen. Unter „elektrolytischer“ Volumenergie verstehe ich natürlich diejenige Energieart, deren Intensitätsfaktor die elektrolytische Lösungstension ist. Aus unserer Uberlegung folgt, dass was von

Gasen gilt auch von Metallen gilt; dass also die Sublimationsspannung bezw. Dampfspannung der Metalle sich bei Temperaturerhöhung in derselben Weise ändert wie die Lösungstension. Die Bemerkung Ostwalds, dass die Lösungstension der Metalle „meist" mit der Temperatur wachse, ist also dahin zu berichtigen, dass sie immer mit der Temperatur wachse.

Man wird nach vorstehenden Ausführungen zugeben, dass die Einführung einer wohl definierten physikalischen Quantität, wie die Dampfspannung an Stelle der Fiktion einer elektrolytischen Lösungstension, deren Beziehungen zu anderen Konstanten der Metalle gar nicht feststellbar sind, einen grossen Fortschritt bedeuten würde. Dass durch eine solche Eliminierung des Begriffs der elektrolytischen Lösungstension eine Vereinfachung der Gleichungen von elektromotorischen Kräften, wie Nernst sie erreicht hat nicht eingebüsst wird, geht aus folgenden Betrachtungen hervor. — Um einfachere Verhältnisse zu haben, wollen wir uns zunächst mit geschmolzenen Elektrolyten befassen. Wir haben oben gesehen, dass die Dampfspannung der Metalle zusammen mit dem Dissoziationsgrad der Reaktionsprodukte die E. M. K. bestimmen und es ist daher naheliegend, diese beiden Grössen in Wechselbeziehung zu bringen. Um das Naturgemässe eines solchen Verfahrens noch klarer zu machen, führe ich folgenden Vorgang an. Wir verdampfen Kochsalz und bringen das entstandene Gas bei der Temperatur T auf atmosphärischen Druck. Es folgt nun aus einer Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, dass das NaCl-gas, unvereinigtes Chlor und unvereinigten Natriumdampf enthält und dass die Arbeit, die erforderlich ist, um das Natrium und das Chlor von den ihnen zukommenden Partialdrucken durch Ausscheidung auf atmosphärischen Druck zu bringen, eine logarithmische Funktion des Dissoziationsgrades ist. Ist der Partialdruck des Natriumdampfes p_1 und ist derjenige des Chlors p_2, so ist dieser Wert

$$A = RT \log_e \frac{1}{p_1^2 p_2}.$$

R ist die Gaskonstante und bezieht sich auf die Abscheidung eines Grammmoleküls Chlor. Das Natriumgas haben wir als einatomig angenommen. Nun sei T die kritische Temperatur und wir bringen das Gas auf den kritischen Druck. Sind die Partialdrucke der unvereinigten Gase P_1 und P_2 so ist die zur Ausscheidung erforderliche Arbeit wiederum:

$$A_1 = RT \log_e \frac{1}{P_1^2 P_2}.$$

Durch infinitesimale Druckerhöhung also auch durch infinitesimale Arbeitsleistung führen wir nun das NaCl-gas in den flüssigen Zustand über und auch jetzt noch muss zugegeben werden, dass die minimale Arbeit die zur Ausscheidung des Chlors und Natriumdampfes genügend und erforderlich ist, also auch die ihr proportionale E. M. K., eine logarithmische Funktion des Dissoziationsgrades der NaCl-schmelze und des Drucks der ausgeschiedenen Gase ist. Ganz willkürlich wäre die Annahme, dass im Moment des Flüssigwerdens ein ganz anders gearteter Gleichgewichtszustand aufträte; dass das ausgeschiedene Chlor und Natriumgas nun ganz plötzlich mit einer hypotetischen eletrolytischen Lösungstension am Gleichgewichte teilnähme; dass die chemischen Dissoziationsprodukte verschwänden, um den sich bildenden geladenen Chlorjonen und Natriumjonen Platz zu machen. Müsste man nicht annehmen, dass in dem Momente, wo durch die minimale Druckerhöhung das Natriumchlorid flüssig wird, die dabei sich vollziehende Ladung der Moleküle auch mit äusserlich wahrnehmbaren Erscheinungen verbunden sein müsste? Könnte man ferner nicht durch einen schnellvibrierenden Kolben den Druck mit beliebiger Geschwindigkeit erhöhen und erniedrigen und so die Jonen mit beliebiger Geschwindigkeit laden und entladen?

Man sieht zu welchen Unwahrscheinlichkeiten man gelangt, wenn man die Konsequenzen der Hypothese geladener Jonen zieht. — Es sei noch beiläufig bemerkt, dass aus unseren Betrachtungen hervorgeht, dass die zur Zersetzung eines homogenen geschmolzenen Elektrolyten bei der Temperatur T^0 erforderliche Kraft numerisch gleich ist der in elektrischem Masse ausgedrückten Arbeit, die geleistet wird, wenn ein elektrochemisches Äquivalent der ausgeschiedenen Substanzen von den Partialdrucken, welche sie in dem bei T^0 gesättigten Dampfe des Elektrolyten einnehmen auf ihren im ausgeschiedenen Zustande eingenommenen Druck gebracht werden.

Ganz analoge Betrachtungen können wir über die Energieverhältnisse bei wässerigen Lösungen anstellen. Hier wird ebenfalls ein gewöhnliches chemisches Gleichgewicht bestehn und zwar beteiligt sich das Lösungsmittel an demselben.

Betrachten wir zunächst den Gleichgewichtszustand einer gesättigten Lösung, etwa von Bleichlorid. Eine solche Lösung ist mit dem in derselben enthaltenen festen Bleichlorid und ebenfalls mit dem gesättigten Dampfe, welchen wir uns über der Lösung gegen aussen abgeschlossen denken, im Gleichgewicht. Bringe ich nun einen Krystall

von Bleichlorid aus der Lösung hinaus in den Dampfraum, so kann kein Dampf von diesem Krystall in den Dampfraum verdampfen, weil sonst das Gleichgewicht gestört werden würde. Dann muss aber der Dampf des festen Bleichlorids mit dem Dampfe der Lösung in dynamischem Gleichgewicht sein, was nur möglich ist, wenn die Bestandteile des Bleichloriddampfes im gesättigten Dampfe der Lösung enthalten sind. Im Bleichloriddampfe befinden sich aber Moleküle von $PbCl_2$, ferner Chlorgas und Bleidampf und dieselben Molekülgattungen sind deshalb im gesättigten Dampfe der Lösung zugegen. Andrerseits ist letzterer in dynamischem Gleichgewicht mit der Lösung und dies kann nur der Fall sein, wenn die Lösung dieselben Molekülgattungen enthält. Hiermit ist der Beweis geliefert, dass eine gesättigte Lösung von Bleichlorid ein gewöhnliches chemisches System repräsentiert. In einer solchen Lösung sind ausser Produkten der Hydratisierung Moleküle von unvereinigten Chlor, von unvereinigten Bleidampf und von Bleichlorid enthalten. Kenne ich nun den Dissoziationsgrad des gesättigten Bleichloriddampfes, so kenne ich daraus die Partialdrucke des Chlors und des Bleidampfes in der Lösung und damit kenne ich die minimale Arbeit, die erforderlich ist, um diese Molekülgattungen von diesen Partialdrucken auf atmosphärischen Druck bezw. auf die Sublimationsspannung zu bringen. Beziehe ich diese Arbeit auf ein elektrochemisches Äquivalent und drücke sie in elektrischem Masse aus, so erhalte ich das zur Elektrolyse der gesättigten Bleichloridlösung erforderliche Minimum der elektromotorischen Kraft in Volt.[1]) — Obwohl, wie wir erkannt haben, die Partialdrucke des Chlors und Bleis im gesättigten Dampfe des Bleichlorids gleich den Partialdrucken dieser Molekülgattungen in der gesättigten Lösung sind, so sind doch offenbar die Konzentrationen derselben in der Lösung sehr verschieden von denjenigen im gesättigten Dampfe und zwar werden dieselben durch das Teilungsverhältnis der betreffenden Gase zwischen Dampfraum und Lösung mit bestimmt. Der Ausdruck, dass der Partialdruck des Wasserstoffs in einer Salzsäurelösung p betrage, bedeutet, dass Wasserstoffgas vom Drucke p oberhalb der Lösung dem in der Lösung befindlichen Wasserstoff das Gleichgewicht hält. Im reinen Wasser muss die Konzentration des Wasserstoffs sehr gering sein, denn erstlich ist der Dissoziationsgrad des bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Wasserdampfes sehr gering, und dann auch ist der Wasserstoff in Wasser sehr wenig löslich. Wie wir später sehen werden, erklärt dies zum Teil die schlechte Leitfähigkeit des reinen Wassers.

Die Verhältnisse können bei verdünnten Lösungen nicht wesentlich verschieden sein. Denn entfernen wir aus der gesättigten Lösung das feste Salz und führen dann Wasserdampf in den Dampfraum, den wir uns über der Lösung geschlossen denken, ein, so entsteht eine verdünnte Lösung und der Dampf der Lösung nimmt an Spannung zu. Hierdurch kann sich aber die Natur des Gleichgewichts dieses Dampfes nicht geändert haben und daher auch nicht die Natur der Lösung. Ein Teil des zugefügten Wassers wird mit dem gelösten Salze in Verbindung treten, ganz analog dem Verhalten von organischen Nichtelektrolyten, bei denen ja auch eine Vermehrung der Molekülzahl eintreten kann.

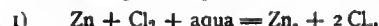
Die Thatsache, dass Metallsalze mit dem Lösungsmittel in einen Molekularverband treten, ergiebt sich schon daraus, dass Salze mit Krystallwasser krystallisieren, ferner aus der Volumverminderung der Lösungen. Diese Hydratisierung bringt eine Vermehrung derjenigen Moleküle hervor, in denen das metallische und säurebildende Element vertreten sind. Die Anzahl der freien Wassermoleküle nimmt dabei ab. Da der osmotische Druck proportional ist der Anzahl der in der Lösung anwesenden Moleküle des Elektrolyten, dividiert durch die freien Wassermoleküle, so wird durch Zufügung geringer Quantitäten des Elektrolyten zu reinem Wasser eine konzentriertere Lösung geschaffen, als die moderne Theorie der Elektrolyse annimmt und deshalb muss die Gefrierpunktserniedrigung höhere Werte liefern. — Extreme Fälle solcher Hydratbildung sind Eisenchlorid und Zinnchlorür, bei denen thatsächlich die Hydrate durch Diffusion getrennt werden können, ein Verfahren, welches Hydrolyse genannt wird. Die Produkte weitgehender Hydratisierung, d. h. einer solchen, welche mit Vermehrung der Molekülzahl des Elektrolyten verbunden ist, wollen wir Spaltteilchen nennen. Es braucht wohl nicht besonders betont zu werden, dass diese Spaltteilchen sich in keinem Punkte von den anderen Molekülgattungen spezifisch unterscheiden. Eine genügend verdünnte Zinklösung enthält also unvereinigtes Zink, unvereinigtes Chlor und ferner Spaltteilchen von Zinkhydrat und Spaltteilchen von Chlorhydrat. Anscheinend sind hier die Verhältnisse komplizierter, als bei der Nernstschen Hypothese der Wechselwirkung zwischen osmotischem Druck- und Lösungstension; aber nur scheinbar, wie die Berechnung der elektromotorischen von Konzentrationsketten

[1]) Die zur Zersetzung einer gesättigten Lösung erforderliche E. M. K. ist vom Lösungsmittel unabhängig.

zeigen wird. Man habe zwei Elemente nach dem Typus des Daniell Zink | $ZnCl_2$ | $CuCl_2$ | Kupfer. Die beiden Elemente seien identisch bis auf die Konzentration der Zinkchloridlösung. Schalte ich die beiden Elemente gegeneinander, so erhalte ich erfahrungsmässig einen Strom, welcher vom Kupferpol des die verdünnte Zinkchloridlösung enthaltenden Elementes ausgeht. Dabei findet in der verdünnteren Lösung eine Auflösung, in der konzentrierteren eine Abscheidung von Zink statt. Da dieser Vorgang ein umkehrbarer ist, so können wir zur Berechnung der gewonnenen Arbeit, welche der E. M. K. proportional ist, folgende gleichwertige Arbeit bestimmen.

Aus der konzentrierteren Lösung scheiden wir ein elektrochemisches Äquivalent Zink und Chlor durch Elektrolyse aus und lassen dann das ausgeschiedene Zink in der verdünnteren Lösung elektrochemisch sich vereinigen. Die Differenz der bei der Ausscheidung aufgewandten E. M. K. und der bei der elektrochemischen Vereinigung gewonnenen E. M. K. muss dann gleich sein der E. M. K. der Konzentrationskette.

Das chemische Gleichgewicht der Zinkchloridlösungen entspreche der Gleichung:



1) $Zn + Cl_2 + \text{aqua} = Zn_a + 2\, Cl_a.$

Zn_a bedeutet Zinkspaltteilchen und Cl_a Chlor.

Das auch an der Reaktion teilnehmende Wasser ist in der Gleichung nicht berücksichtigt, weil bekanntlich ein in sehr grossem Überschusse vorhandenes Reagens — und wir haben hier mit verhältnismässig verdünnten Lösungen zu thun, wenn auch nicht mit unbeschränkt verdünnten — sich bei Änderung des Gleichgewichtszustandes in Bezug auf die eigne Masse wenig ändert und daher auch in gewissen Grenzen die Dissoziation der anderen Molekülgattungen wenig beeinflusst. Dass sich bei sehr starken Konzentrationsunterschieden der Einfluss eines Überschusses des Wassers merklich machen muss, ergiebt sich schon, wenn wir die mit der flüssigen Phase des Systems im Gleichgewicht befindliche gasförmige Phase der Betrachtung unterziehen. Wie bereits hervorgehoben, ist die gasförmige Phase der flüssigen vollkommen gleichwertig, da sie mit ihr im Gleichgewicht ist. Über der verdünnten Lösung ist der Dampfdruck bedeutend grösser und da dieser Dampfdruck hauptsächlich vom Partialdruck des Wasserdampfs herrührt, so haben wir hier einen Zustand, welcher dem eines in Dissoziation befindlichen Gases ganz analog ist, in dem eines der Dissoziationsprodukte im grossen Überschusse und in einer Konzentration zugegen ist, die seinen normalen Partialdruck, bezogen auf äquivalente Mengen, weit übertrifft und zwar um so mehr übertrifft, je geringeren Mengen die anderen Molekülgattungen zugegen sind. Denn während die Molekülgattungen, welche Bestandteile des betreffenden Elektrolyten enthalten, bei zunehmender Verdünnung im gesättigten Dampfe beständig an Menge abnehmen, nimmt der Partialdruck des Wasserdampfes beständig zu. — In der Gleichung sind die nicht gespaltenen Moleküle des Zinkchlorids nicht berücksichtigt, weil man leicht übersieht, dass bei einer genügend verdünnten Lösung diese Moleküle bei der hier untersuchten Frage keine Rolle spielen können. Hätte man es mit Lösungen zu thun, welche noch nicht vollständig dissoziiert sind, so muss die Hydratisierung berücksichtigt werden, indem bei fernerem Zufügen von Wasser ein Teil desselben mit dem Salz in Molekülverband tritt, wodurch, wie bereits vorher angedeutet, die Lösung weniger verdünnt wird, als wenn sämtliche Moleküle des zugefügten Wassers frei blieben. Und dies ist der Grund, warum Nernst für seine Flüssigkeitsketten zu kleine Werte erhält. — Indem wir nunmehr zur Betrachtung unserer Konzentrationskette zurückkehren, bezeichnen wir den Partialdruck des Zinkdampfes in der konzentrierteren Lösung mit P_1, in der verdünnteren mit p_1, den Partialdruck des Chlors in der konzentrierteren Lösung mit P_2, in der verdünnteren mit p_2; ferner sei die Sublimationsspannung des ausgeschiedenen Zinks π_1, der Druck des ausgeschiedenen Chlors π_2.

Dann ist gemäss dem Massenwirkungsgesetze die zur Ausscheidung eines Grammmoleküls Zink und eines Grammmoleküls Chlor erforderliche Energie:

$$W_1 = RT \log_e \frac{\pi_1 \pi_2}{P_1 P_2}$$

also für ein elektrochemisches Äquivalent unter gleichzeitigem Übergang zu elektrischem Maasse:

$$E_1 = \frac{RT}{2 \times 23040} \left(\log_e \frac{\pi_1 \pi_2}{P_1 P_2} \right)$$

und dieser Wert ist numerisch gleich der E. M. K. Lasse ich jetzt in der verdünnten Lösung das Chlor und Zink sich elektrochemisch vereinigen, so ist die gewonnene Arbeit für ein elektrochemisches Äquivalent in analoger Weise:

$$E_2 = \frac{RT}{2 \times 23040} \left(\log_e \frac{\pi_1 \pi_2}{P_1 P_2} \right).$$

Also ist die E. M. K. der Kette gleich:

2) $$E_2 - E_1 = E = \frac{RT}{2 \times 23049} \left(\log_e \frac{P_1 P_2}{p_1 p_2} \right).$$

Schreiben wir die Gleicbung für die Konstante, welche gemäss dem Massenwirkungsgesetz der Gleichung 1) entspricht, so haben wir:

$$3)\qquad \frac{P_1 P_2}{P_{Zn} P_{Cl}^2} = \frac{p_1 p_2}{p_{Zn} p_{Cl}^2} = K.$$

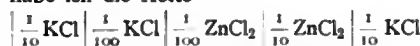
Hier bedeuten P_{Zn} und P_{Cl} die Partialdrucke der betreffenden Spaltteilchen. Die Zinkspaltteilchen und Chlorspaltteilchen sind aber in äquivalenten Mengen enthalten. Daher muss der Partialdruck der Chlorspaltteilchen doppelt so gross sein, als derjenige der Zinkspaltteilchen, $P_{Cl} = 2 P_{Zn}$ und $p_{Cl} = 2 p_{Zn}$. Daher ist:

$$\frac{P_1 P_2}{p_1 p_2} = \frac{P_{Zn}^3}{p_{Zn}^3}.$$

Sctzen wir diesen Wert in die Gleichung 2) ein, so crgiebt sich:

$$E = \frac{3\,RT}{2 \times 23040} \log_e \frac{P_{Zn}}{p_{Zn}}.$$

Das Verhältnis $\frac{P_{Zn}}{p_{Zn}} = \frac{3\,P_{Zn}}{3\,p_{Zn}}$ ist aber das Verhältnis des osmotischen Druckes der konzentrierten zum osmotischen Druck der verdünnteren Lösung, denn die Partialdrucke der unvereinigten Teilcben in der Lösung sind sehr klein und können gegen den Druck der Spaltteilchen vernachlässigt werden, wenigstens bei solchen Lösungen, welche zur Zersetzung grössere elektromotorische Kräfte erfordern. Für sogenannte Flüssigkeitsketten erhält man ebenfalls Formeln, welche mit den Nernstschen identiscb sind. Trotzdem muss ich darauf aufmerksam machen, dass die Nernstscben Gleichungen nur als Annäherungsformeln meiner ursprünglichen Gleicbung zu betrachten sind. Denn ist der Dissoziationsgrad sehr gross, so folgen Gase nicbt mehr der einfachen Gleichung $RT = pv$ und der osmotische Druck darf nicht substituiert werden. Da Nernst seine Gleicbungen bestätigt hat, so sind die von ihm unternommenen Messungen gleichzeitig ein Beleg für meine Theorie und die Abweichungen lassen sicb hauptsächlich zurückführen auf die Umstände, welche beim Prozess der Hydratisierung zu berücksichtigen sind. Um mich davon zu überzeugen, ob meine Theorie auch für Flüssigkeitsketten, welche eine Kombination von binären Elektotrolyten mit ternären enthält, bestätigt werde, habe ich die Kette



$$\left|\ \frac{1}{10}\,KCl\ \middle|\ \frac{1}{100}\,KCl\ \middle|\ \frac{1}{100}\,ZnCl_2\ \middle|\ \frac{1}{10}\,ZnCl_2\ \middle|\ \frac{1}{10}\,KCl\right.$$

untersucht und mit dem Kapillarelektrometer die E. M. K. von 0,032 gemessen. Der theoretische Annäherungswert ist der folgende:

$$E = \frac{u_1 - v}{u_1 + v} - \frac{\frac{u_2}{2} - v}{u_2 + v}\, 0{,}0002\, T \log \frac{\pi_1}{\pi_2}.$$

Wo u und v die Wanderungsgeschwindigkeiten bedeuten, und π_1, π_2 den osmotiscben Druck. Setzen wir die Werte ein, so ergiebt sich dieser Annäherungswert zu 0,0309 für die Temperatur von 19°.

Wir baben hier das interessante Ergebnis, dass sich die Gesetzmässigkeiten der elektrochemischen Erscheinungen, ohne die widerspruchsvolle Hypothese geladener Jonen und ohne das damit in Beziehung stehende Prinzip der elektrolytischen Lösungstension erklären lassen.

Hiermit ist zum ersten Male eine vollständige Erklärung der Energiebeziehungen der Voltaschen Kette gegeben und es fragt sich nun, welche Stellung die hier entwickelte Theorie zu den Erscheinungen der elektrolytischen Leitfähigkeit einnehmen wird. Trotz der mannigfaltigen Widersprücbe, welcbe sie enthält, hat die Hypothese der geladenen Jonen ein einigermassen anschaulicbes Bild von der elektrolytischen Leitung gewährt und es ist meine Absicht zu zeigen, dass auch meine Theorie die Thatsachen der Leitfähigkeit einfach zu erklären vermag. Vergegenwärtigen wir uns zunächst, dass wir die Leitfähigkeit eines Elektrolyten vom Standpunkte der eingangs entwickelten Anschauungen als die Gescbwindigkeit definieren können, mit der ein elektrochemisches System seinem Gleichgewichtszustande zustrebt. Sie ist also eine elektrochemische Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Grösse braucht nicht notwendigerweise der thermochemischen Reaktionsgeschwindigkeit gleich zu sein, weil es sich hier ja nicht um eine Umwandlung chemischer Energie in Wärme handelt. Gleichwohl sind bekanntlich Beziebungen zwischen Leitfähigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit der gewöhnlichen Art von mehreren Forschern gefunden worden. Wie nahe die beiden Arten mit einander verwandt sind, gebt aus folgender Überlegung hervor. Man denke sich ein Robr, welches Jodwasserstoffgas enthält, an beiden Enden durcb Membranen geschlossen. Die eine Membrane sei nur für Wasserstoff, die andere nur für Joddampf permeabel. Diese beiden Gase befinden sicb, da Jodwasserstoff auch bei gewöhnlicher Temperatur dissoziert ist, im Rohr. Lasse ich nun durch irgend eine Vorrichtung immer äquivalente Mengen der beiden Gase austreten, so wird die Geschwindigkeit, mit der ich diese Ausscheidung bewirken kann, davon abhängen, mit welcher Geschwindigkeit sich der durch die an den beiden Enden ausgeschiedenen Gase gestörte Gleichgewichtszustand wieder berstellt. Denn offenbar wird dadurch, dass an dem einen Ende Jod ausgescbieden wird,

hier im Innern des Rohres Wasserstoffgas sich ansammeln, während am anderen Ende im Innern des Rohres sich durch Entfernung des Wasserstoffs Jod ansammeln muss. Ist die Temperatur genügend hoch, d. h. reagieren die Gase schnell aufeinander, so wird sich bald wieder die Homogenität des Gases herstellen und zwar in der Weise, dass dabei der Wasserstoff und das Jod sich nach den Enden des Rohres hin verschieben, wo sie ausgeschieden werden. Ohne eine Hypothese heranzuziehen, kann man sich von dieser Wanderung ein Bild machen, indem wir durch das Studium der Dissoziationserscheinungen der Gase die Umstände, unter denen sie stattfindet, kennen. Der Hauptvorgang wird darin bestehen, dass während der Ausscheidung ein kontinuierlicher Wechselumsatz unter sämtlichen Molekülgattungen stattfindet und zwar wird in jedem Punkte des Gasgemisches das Bestreben sich kundgeben, diejenigen Konzentrationen zu erzielen, welche dem Massenwirkungsgesetz entsprechen. Diesem Bestreben folgen der Wasserstoff und das Jod mit verschiedener Geschwindigkeit und die Folge wird sein, dass im Innern des Rohres an den beiden Enden dieselben Erscheinungen auftreten werden, deren Gesetzmässigkeiten zuerst von Hittorf erkannt wurden. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs die grössere, so wird der Gesamtdruck an dem Ende des Rohres, wo er ausgeschieden wird, am grössten sein. Bei Gasen werden diese Druckdifferenzen an den beiden Enden sich allerdings schneller ausgleichen, als wenn ein analoger Vorgang in einer Lösung stattfindet.

Jedenfalls geht aus dem angeführten Beispiel hervor, dass die Einsetzung des Begriffs der elektrochemischen Reaktionsgeschwindigkeit für Leitfähigkeit gestattet, dieselben Gesetzmässigkeiten zu erklären, welche von der modernen Theorie durch die Annahme von geladenen Jonen interpretiert werden. Um die Beziehung der Leitfähigkeit zu dem osmotischen Druck zu erklären, machen wir die naheliegende Annahme, dass Spaltteilchen bedeutend schneller mit den unvereinigten Gasen reagieren werden, als mit den ungespalteten Molekülen, weil bei letzteren eine Spaltung vorherzugehen hat, bevor sie mit den unvereinigten Gasen reagieren können. Allgemein werden diejenigen Salze gut leiten, welche bei ihrer Bildung im Gaszustande schnell dem Gleichgewichtszustand zustreben und deren Bestandteile im Durchschnitt im Wasser leicht löslich sind. Man wird zugeben müssen, dass ein Einsetzen des Begriffs von elektrochemischer Reaktionsgeschwindigkeit für Wanderungsgeschwindigkeit der Jonen ohne weiteres gestattet sein wird und dass die Gesetzmässigkeiten, denen letztere unterliegt, sich leicht auf erstere übertragen lassen. — Hier möge es mir gestattet sein, eine Erklärung für die Stromrichtung in Flüssigkeitsketten zu geben, da meine frühere Darlegung dieser Frage der Berichtigung bedarf.[1]) Berühren sich zwei verschieden konzentrierte Lösungen desselben Elektrolyts und sind andere Ursachen von Stromerzeugung ausgeschlossen, so kann offenbar dadurch Arbeit geleistet werden, dass die betreffenden Partialdrucke der unvereinigten Substanzen, welche in den verschiedenen Lösungen naturgemäss verschieden sind, sich ausgleichen. Haben wir eine Jodwasserstofflösung, so würde, wenn der freie Wasserstoff der konzentrierteren Lösung von dem ihm eigenen Partialdruck zu dem geringeren Partialdruck der verdünnteren Lösung übergeht, an und für sich einen Strom in der Richtung von der konzentrierteren zur verdünnteren innerhalb der Flüssigkeit erzeugen. Das Jod hingegen würde einen Strom hervorrufen, welcher von der verdünnteren zur konzentrierteren ginge. Nun hängen die elektromotorischen Kräfte, welche die Ströme in den verschiedenen Richtungen bedingen, von der Quantität der mit einem Coulomb wandernden Substanz ab. Denn gehen mit einem Coulomb $\frac{u_1}{v_1 + u_1}$ elektrochemische Äquivalente Wasserstoff vom Druck p_1 in der konzentrierteren Lösung auf den Druck p_2 in verdünnteren Lösung über, so entspricht das einer Arbeit von

$$\frac{u_1}{23040 (v_1 + u_1)\, 2} RT \log_e \frac{p_1}{p_2}$$

Voltcoulomb. Und diese Arbeit ist numerisch gleich der E. M. K., durch welche sie hervorgebracht wird. In ganz analoger Weise beträgt der Wert für die E. M. K., welche durch die Druckänderung des Jods hervorgebracht wird:

$$\frac{v_1}{23040 (v_1 + u_1)\, 2} RT \log_e \frac{p_1}{p_2}.$$

Da die beiden Kräfte entgegengesetzt sind, so wird die grössere überwiegen, also ist die resultierende E. M. K.:

$$E = \frac{u_1 - v_1}{23040 (v_1 + u_1)\, 2} RT \log_e \frac{p_1}{p_2}.$$

Als Annäherungswert erhält man durch Substitution der osmotischen Drucke und unter Vernachlässigung der Dissoziation des H_2O:

$$E = \frac{u_1 - v_1}{23040 (u_1 + v_1)} RT \log_e \frac{\pi_1}{\pi_2}.$$

Man wird zugeben müssen, dass diese Erklärung der Stromrichtung befriedigender

[1]) Siehe diese Zeitschr. II. 3. 49.

ist, als diejenige von Nernst, welcher annimmt, dass schneller wandernde Jonen auch schneller diffundieren und dadurch der ververdünnteren Lösung ihr hypothetisches Potential erteilen. —

In Vorstehendem glaube ich, gestützt auf allgemein anerkannte Prinzipien, gezeigt zu haben, dass sich die Gesetzmässigkeiten der Elektrochemie auf eine vollständigere und naturgemässere Weise durch Annahme eines gewöhnlichen chemischen Gleichgewichts in elektrolytischen Lösungen und geschmolzenen Elektrolyten erklären lassen. Schon deshalb ist ein Verlassen der herrschenden von Planck, Nernst und Ostwald hauptsächlich vertretenen Anschauungen dringend geboten. Es kann aber nicht ausbleiben, dass die hier entwickelten Ideen zur Entdeckung neuer experimenteller Thatsachen führen werden und damit zur Auffindung neuer Gesetzmässigkeiten.

ELEKTRICITÄT AUS WÄRME.

Von *Gustav Wilhelm Meyer.*

In Folgendem soll der thermoelektrische Generator, wie er durch das D. R. P. No. 83170 dargestellt wird, sowie seine Wirkungsweise näher beschrieben werden.

Ist

E die elektromotorische Kraft,

ϑ die Temperatur der einen Lötstelle,

ϑ_0 die Temperatur der anderen Lötstelle in Graden Celsius,

so ist offenbar

$$E = f(\vartheta, \vartheta_0). \quad 1)$$

Wir haben gesehen[1]), dass die Wärme, die wir in Elektricität erhalten wollen, hauptsächlich dazu dient, die unbeheizten Lötstellen auf eine höhere Temperatur zu bringen, resp. auf die der beheizten. Kühlen wir die einen Lötstellen nicht beständig ab, so erhalten wir entweder nur eine sehr kleine Temperaturdifferenz zwischen den entgegengesetzten Polen oder gar keine, wenn die betreffenden Metalle gute Leiter sind. Die elektromotorische Kraft ist dann gleich Null und wir erhalten

$$f(\vartheta, \vartheta_0) = 0; \; f(\vartheta_0\, \vartheta_0) = 0. \quad 2)$$

Wir wollen den Verlust an Wärme, der bei einem Thermoelemente erfolgt, noch besser veranschaulichen.

Zu diesem Zwecke betrachten wir die Bewegungen eines Kolbens in einem Zylinder, dadurch hervorgebracht, dass auf seiner einen Seite ein Druckmaximum, auf der anderen ein Druckminimum wirkt. Während in dem Zylinderraum vor dem Kolben Luft eingepresst, wird in dem Zylinderraum hinter dem Kolben die Luft ausgesaugt. Die Kraft und Geschwindigkeit, mit welcher der Kolben sich im Zylinder bewegen wird, hängt von der Grösse der Druckdifferenz vor und hinter dem Kolben ab. Dichtet der Kolben nur unvollkommen den Zylinder in zwei getrennte Räume ab, so dass die vor dem Kolben befindliche Druckluft zum Teil, ohne Arbeit geleistet zu haben, in den luftverdünnten Raum hinter dem Kolben überströmen kann, so geht ein grosser Teil der Kraft für unseren Zweck verloren.

Die Bewegung des Kolbens wird sich verkleinern und wird (wenn wir von der Reibung zwischen Kolbenumfang und Zylinderwand absehen) gleich Null, sobald die Drucke auf beiden Seiten des Kolbens einander gleich sind, d. h. wenn die Dichtung so mangelhaft ist, dass ein ungehindertes Kommunizieren zwischen dem Raume vor und hinter dem Kolben erfolgt.

Bedeutet

c die Bewegung des Kolbens,

p den Druck vor,

p_0 den Druck hinter dem Kolben,

so ist

$$c = f(p, p_0). \quad 3)$$

Sind die Drucke auf beiden Seiten des Kolbens einander gleich, so ist die Bewegung desselben gleich Null.

Man hat also

$$f(p, p_0) = 0; \; f(p_0, p_0) = 0. \quad 4)$$

Vergleichen wir Gleich. 3 und 4 mit Gleich. 1 und 2, so finden wir, dass dieselben einander analog sind.

Der Bewegung c entspricht die elektromotorische Kraft E, der Druck p der Temperatur ϑ der einen, p_0 der Temperatur ϑ_0 der anderen Lötstelle. Es sei noch erwähnt, dass die Reibung des Kolbens an der Zylinderwandung dem Widerstand analog ist, den die Metalle des Thermoelements dem Durchgang des elektrischen Stromes bieten.

Wir erhalten nun durch unseren Vergleich einen höchst interessanten und belehrenden Einblick in den Vorgang, der beim Zirkulieren des Stromes im Thermoelement stattfindet.

[1]) „Mein Verfahren zum Erzeugen von thermoelektrischen Strömen." Diese Zeitschrift, II. 6. 121.

Die hin- und hergehende Bewegung des Kolbens im Zylinder erhalten wir durcb wechselnde Drucke auf die beiden Kolbenflächen. Während in dem einen Moment auf die eine Kolbenfläche ein Druckmaximum wirkt, wirkt in dem folgenden ein Druckminimum.

Analog diesem Vorgange ist der bei dem Thermoelement, wenn man von demselben Ströme von wechselnder Richtung erhalten will. Das Druckmaximum ist durch Erwärmung, das Druckminimum durch die Abkühlung gegeben. Sobald wir auf die eine Lötstelle (analog der einen Kolbenfläche) eine Erwärmung (Druckmaximum) wirken lassen, im darauffolgendem Moment eine Abkühlung (Druckminimum), während die andere Lötstelle zugleich erwärmt wird, erhalten wir einen Strom (Bewegung), der, wenn wir diesen Vorgang abwechselnd wiederholen, beständig seine Richtung wechselt, ähnlich der hin- und hergehenden Bewegung des Kolbens einer Dampfmaschine.

Es ist nun sehr interessant, die Verluste, die bei unserer mechanischen Vorricbtung, die einer Dampfmaschine entspricht, vorkommen, mit denen unseres Thermoelementes zu vergleichen.

Die Druckdifferenzen, die zwischen den beiden Kolbenflächen des hin- und hergleitenden Kolbens herrschen sollen, erfahren eine gewisse Verkleinerung durch den toten Raum. Bei einem Thermoelement, dessen Pole wechselweise beheizt und abgekühlt werden sollen, erhalten wir ähnliche Verluste. Dem toten Raum entspricht hier derjenige Teil der Leiter, der vermittels der Wärmefortpflanzung an den Temperaturvariationen der Lötstellen teilnimmt. Den Verlust an Kraft, den wir im toten Punkte erhalten, können wir mit dem Verluste an Wärme vergleichen, der erfolgt, wenn wir die Temperatur der Lötstelle von einem Maximum durch Null zu einem Minimum übergeben lassen und umgekehrt.

Den Verlust, den wir vergleichsweise als den durch den „toten Raum" verursachten, bezeichnen können, können wir in hohem Grade paralysieren, wenn wir Elemente benützen, die geringe Wärmekapazität besitzen. Ferner durch Anwendung von Stichflammen, deren feiner Strahl nur die Lötstellen allein berührt. Das Gleiche gilt von den Abkühlungsvorrichtungen. Die Leistungsfähigkeit wird noch erhöht, wenn wir die Lötstellen mit einer grossen Oberfläche ausstatten, also porös machen, indem sie dann geeignet sind, die Wärme rasch aufzunehmen und rasch auszustrahlen.

Vergleichen wir die Nutzeffekte einer rotierenden Dampfmaschine (Dampfturbine) und einer gewöhnlichen. Bei ersterer bleibt die Bewegungsrichtung des Kolbens immer dieselbe, während sie bei letzterer konstant wechselt. Und trotzdem können wir mit Sicberheit behaupten, dass diese mit grösserem Nutzeffekt arbeiten wird, als ersterwähnte.

Der Verlust durch Überströmen von einem Zylinderraum in den andern, durch Reibung und durch den toten Raum ist bei einer Dampfmaschine mit Kurbelmechanismus immer kleiner. Ähnlich verbalten sich die Verluste bei zwei Thermoelementen, deren eines mit konstanter, das andere mit intermittierender wechselweiser Heizung ausgestattet ist, so scheinbar auch der Vorteil bei ersterem vorhanden scheint.

Vor einigen Wochen hielt Herr Prof. Dr. O. Scbmidt im Elektrotechnischen Verein in Berlin einen sehr interessanten Vortrag über „Gewinnung von Elektricität auf cbemischem und thermochemischen Wege".[1]) Als wesentliche Ursache des geringen Nutzeffektes von Thermobatterien bezeichnete er die Wärmeableitung, die durch die guten Leiter des Thermoelementes erzeugt wird. Es muss versucht werden, diese Wärmeverluste, die durch Ableitung entstehen, auf irgend eine Art zu vermeiden. Auf die guten Leiter, aus denen sich das Thermoelement zusammensetzt, können wir keineswegs verzichten.

Durch Einführung der intermittierenden Heizung und Abkühlung der Lötstellen können wir alle diese Verluste hinfällig machen. Ein anderes Mittel existiert nicht, denn wir können weder die Temperaturkontraste zwischen den Polen, noch die Metalle als Elemente des Thermoelementes entbehren.

Bei minimalen Temperaturdifferenzen zwischen den entgegengesetzten Polen erfolgt die „Wärmeabdichtung" einfach durch die Trägheit der Materie, die auf den geringen Unterschied der Temperaturen an den beiden entgegengesetzten Enden einfach nicht reagiert.

Bei geringem Temperaturunterschied der Lötstellen kann das Thermoelement infolge des Ausbleibens, resp. der minimalen Grösse des Wärmestromes vom beheizten zum unbebeizten Pole einen ungemein hohen Nutzeffekt besitzen. Diese äusserst grosse Sensibilität unseres Apparates kommt besonders dem Messen von kleinen Temperaturdifferenzen zu statten. Der Grund hiervon ist eben der, dass der Temperaturunterschied gering, der Temperaturaustausch vom erwärmten zum abgekühlten Pol weniger intensiv erfolgt. Die

[1]) Siehe „Elektrotechnische Zeitschrift" 1895. 35. 569.

Heizung und Abkühlung der Pole erfolgt bei der intermittierenden Heizung und Abkühlung so rasch hintereinander, dass sich die Temperaturvariationen auf die Lötstellen allein beschränken, ein Ableiten der Wärme daher nicht vorhanden ist.

Ich will nun die thermoelektrischen Generatoren, die nach diesen Prinzipien gebaut sind, an der Hand von Zeichnungen näher beschreiben.

Die Figur 1 zeigt teilweise in der Seiten-

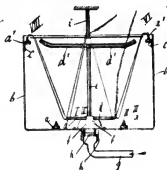


Fig. 1.

ansicht, teilweise im senkrechten Schnitt und die Fig. 2 im Grundriss ein Thermoelement

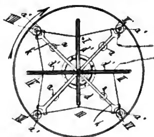


Fig. 2.

für Wechselstrom, bei welchem diese Wirkung dadurch hervorgebracht wird, dass die Wärmequellen gegen das Thermoelement sich bewegen.

Beispielsweise sind acht Wärmequellen (Spiritus- oder Gasbrenner) $a a^1$ vorhanden, von denen die vier mit a bezeichneten am Boden eines um eine senkrechte Achse drehbaren Gehäuses b befestigt sind, derart, dass die unteren Lötstellen I bis IV in den Bereich derselben fallen.

Die Wärmequellen a^1 für die oberen Lötstellen V—VIII werden von Konsolen c am Mantel des Gehäuses b getragen. Die Wärmequellen $a a^1$ sind aber so weit gegeneinander verschoben, dass eine Beheizung der Lötstellen I—IV und derjenigen V—VIII abwechselnd stattfindet.

Die jeweilig unbeheizten Lötstellen befinden sich im Bereiche von Strahlen kalter Luft, die den Rohren $d d^1$ entströmen. Dies setzt voraus, dass vier tiefer gelegene Rohre d und vier höher gelegene Rohre d^1 vorhanden sind. Diese Rohre verlaufen nun radial und stehen durch ein Rohr e miteinander, sowie mit einem am Boden des Gehäuses befestigten Behälter f in Verbindung. In den letzteren mündet ein von einem Gebläse herkommendes Rohr g ein. In dieses Rohr reicht eine am Boden des Gehäuses b befestigte Turbine h hinein, um die Drehung des letzteren herbeizuführen. Das Thermoelement wird schliesslich durch die Stange i mit Kreuz k getragen, während der Hohlzapfen h_1 des Gehäuses b zusammen mit dem Luftzuführungsrohre g die Stützung des Gehäuses b bewirken. Diese Konstruktion ist für die Erzeugung von Wechselstrom mit hoher Spannung und Frequenz bestimmt.

Bei der zweiten, für Gleich- und Wechselstrom bestimmten Ausführungsform, welche in der Figur 3 im Grundriss, in Figur 4 im Schaubilde schematisch dargestellt ist, hat man die Kühlrohre $d d^1$ und Brenner $a a^1$

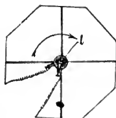


Fig. 3.

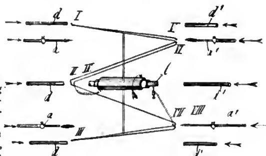


Fig. 4.

als feststehend vorausgesetzt, während das Element I—VIII mittelst einer Welle l drehbar gemacht ist.

Fig. 5—7 stellen eine weitere, auch für Wechselstrom bestimmte Ausführungsform in zwei Stirnansichten und eine Seitenansicht

vor. Hier stehen Thermoelemente, Brenner und Kühlrohre fest. Dafür ist eine Welle *m*

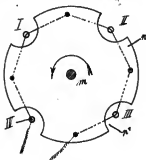


Fig. 5.

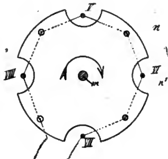


Fig. 6.

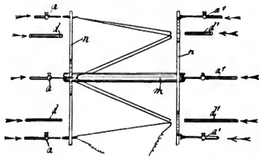


Fig. 7.

vorgesehen, welche zwei Schirme *n n*[1] trägt. Die letzteren sind mit Lücken *n*[1] derart ausgerüstet, dass die Lötstellen I—IV an dem einen Ende des Elementes beheizt werden, während diejenigen V—VIII an dem andern Ende dem Einfluss der Kühlrohre ausgesetzt sind.

Es lassen sich aus den oben beschriebenen Anordnungen noch die folgenden herausbilden:

Unter der Voraussetzung, dass die Lötstellen stillstehen, kann man entweder die Brenner beweglich machen, die Kühlvorrichtungen aber feststehend voraussetzen. Dabei muss jedoch die Bedingung erfüllt sein, dass die Brenner mehr Wärme zuführen, als die Kühlvorrichtungen abzuleiten vermögen, bei gegenüberstehenden Heiz- und Kühlvorrichtungen also eine Beheizung stattfindet. Ebenso können auch die Kühlvorrichtungen als vorwiegender Teil zeitweise an die dauernd einander gegenüberstehenden Lötstellen und Brenner herangedreht werden, so dass zeitweise eine Unterbrechung der Beheizung stattfindet.

Man kann auch alle drei Teile, nämlich die Lötstellen, die Brenner und die Kühlvorrichtungen feststehend anordnen. Dabei sind wiederum drei Möglichkeiten vorhanden. Nämlich erstens können die Brenner und Kühlvorrichtungen (beispielsweise durch Ventilsteuerungen) abwechseld in Wirkung gesetzt werden. Zweitens können auch die Brenner dauernd wirken und die Wirkung der Kühlvorrichtung verändert werden oder umgekehrt.

Allen diesen Generatoren, mögen sie auch noch so verschieden konstruiert sein, wohnt das Prinzip inne, wie es durch die Figur charakterisiert wird. Es besteht in der Anwendung der intermittierenden abwechselnden Heizung und Abkühlung der Pole.

So interessant der thermoelektrische Generator ist, so bieten doch die eigentlichen Stromquellen, die Thermoelemente noch viel Interessanteres. Von Lötstellen im eigentlichen Sinne des Wortes kann man von den Thermoelementen meines Generators nicht sprechen. Denn die Erzeugung der Pole ist ganz eigenartig und neu.

Bei meinem Thermoelement giebt es nicht bloss zwei verschiedene Metallstücke, die sich an der Lötstelle berühren, sondern ungemein viele. Dieselben sind ungemein feine Drähte, zu denen sich am besten Kupfer und Silber eignet. Je zwei solche verschiedene Drähte berühren sich am Pol. Dabei gehen jedoch nicht etwa die Metalle an der Verbindungsstelle schroff ineinander über, sondern ganz allmählich. Diesen allmählichen Übergang von Metall zu Metall erhalte ich an der Verbindungsstelle durch ungemein feine galvanische Metallniederschläge. Das Verfahren zur Erzeugung derselben kann ich hier aus naheliegenden Gründen nicht angeben. Diese Prozedur ist allerdings recht zeitraubend und erfordert die grösste Aufmerksamkeit von Seiten des Arbeitenden, da, wenn bei einigen Verbindungsstellen die Galvanisierung

zu stark ist, nur ein kleiner Teil der Wärme im elektrischen Strom transformiert wird.

Auch kann es dann vorkommen, dass Kurzschluss entsteht. Die Verbindungsstellen der Metalle sind gegen mechanische und chemische Deformation durch eine Kupferhülse geschützt.

Das Schaltungsschema bietet gegen die dynamoelektrischen Stromerzeuger selbst nichts neues. Der Unterschied ist hier, dass einer Drahtwindung ein Thermoelement, einer Spule eine Thermobatterie entspricht. Ich kann daher meinen thermoelektrischen Generator ebenso gut als Gleichstrom-, als auch als Wechsel- und Mehrphasenstromerzeuger benützen.

Alle oben beschriebenen Anordnungen trugen dazu bei, den Versuchen mit dem thermoelektrischen Generator ein ausserordentlich günstiges und ermutigendes Resultat zu geben.

Es giebt natürlich noch andere Methoden, die Energie der Wärme in Elektricität zu verwandeln. Ich verweise hier nur auf Edisons pyromagnetische Maschine und auf die Gewinnung von Elektricität auf thermochemischem Wege. Alle diese Methoden besitzen ihre grossen Nachteile, die eine praktische Ausführung fast unmöglich erscheinen lassen.

Anders ist es bei der Thermoelektricität. Hier sehen wir, dass die Resultate der Versuche von Jahr zu Jahr günstiger werden, ein langsamer aber sicherer Fortschritt.

ÜBER DIE STROMARBEIT.

(Fortsetzung des Aufsatzes „Über die Arbeit bei der Elektrolyse.[1])

Von *Theodor Gross.*

Indem ich nach längerer Unterbrechung meine Untersuchung über die Arbeit bei der Elektrolyse wiederaufnehme, will ich zunächst einen Rückblick auf deren bisherige Ergebnisse werfen.

Von der vielerörterten Frage ausgehend, ob zur Elektrolyse eine untere Grenze der E. M. K. notwendig ist, die von einer im Elektrolyten zu leistenden Zersetzungsarbeit abhängt, stellte ich nach kurzer Erwähnung der von verschiedenen Autoren hierüber geäusserten Meinungen fest, dass irgend welche Thatsachen, wodurch die Annahme eines solchen Grenzwertes zu begründen wäre, nicht vorhanden sind. Vielmehr ergab sich, dass Ströme mit sehr schwacher E. M. K. durch Elektrolyte, worin die Zersetzungsarbeit sehr gross ist, fliessen können, und dass deren Auffassung als pseudoelektrolytische Ströme, die eine eigentliche Elektrolyse nicht bewirken, nicht als probehaltig angenommen werden konnte.

Ebensowenig befriedigten aber auch die Hypothesen, wodurch man versucht hat, diese Ströme als eigentlich elektrolytische zu erklären.

Um das Problem, dass sie darbieten, zu erörtern, wurde es demnach notwendig, auf die Theorie der elektrolytischen Arbeit zurückzugehen, in der sich alsbald eine wesentliche Lücke zeigte: bei Einschaltung eines Elektrolyten in einen Stromkreis erleidet nämlich das Potential, das die freie auf der Oberfläche der Leiter verteilte Elektricität in Bezug auf sich selbst hat, eine Änderung, die die Theorie ganz unberücksichtigt lässt.

Die Theorie der elektrolytischen Arbeit beruht aber auf der allgemeinen Theorie der Stromarbeit, deren übliche Formulierung ich auch bei der Darstellung der ersteren voraussetzte. Ein wesentlicher Einwand gegen die Theorie der elektrolytischen Arbeit führt demnach zu einer Prüfung der Theorie der Stromarbeit überhaupt, die ich nun unternehmen will.

Die Grundzüge dieser Theorie, die der Übersichtlichkeit wegen kurz angegeben seien, sind folgende.[1])

Die auf der Oberfläche der Leiter eines Stromes verteilte freie Elektricität hat eine sogenannte bewegende Kraft auf die im Innern der Leiter angenommene neutrale Elektricität, wodurch, bei Annahme von zwei Elektricitäten, positive Elektricität nach der einen und die entgegengesetzt gleiche Quantität negative nach der andern Seite getrieben wird. Die so in allen Punkten der Leiter frei werdende Elektricität soll aber in den Punkten, die denjenigen, worin sie frei wird,

[1]) Man vergl. diese Zeitschrift 1894, 9, S. 163 ff. u. 1895, 1, S. 1 ff.
Im letzteren Aufsatze sind einige Druckfehler stehen geblieben; so ist z. B. S. 3, Z. 18 v. o. statt: „den Betrag" zu lesen: „den kleinsten Betrag". Eine ernstliche Störung dürften sie jedoch dem Leser nicht verursachen.

[1]) Die Darstellung der Theorie im Text schliesst sich z. T. wörtlich an die von Clausius gegebene an.

in Richtung ihrer Bewegung unmittelbar benachbart sind, sofort wiederum neutralisirt werden, indem sich die positive mit der negativen oder, bei Annahme nur einer Elektricität, diese mit den wägbaren Massen wiederum verbindet. Man kann sich also entweder nur eine Bewegung vorstellen, die eine bestimmte Quantität der Elektricität in einer Richtung fortführt, oder zwei Bewegungen, die die halben Quantitäten positiver und negativer Elektricität nach entgegengesetzten Richtungen führen. Die Quantität der bewegten Elektricität soll in jedem Punkte der bewegenden Kraft proportional sein.

Ist nun V das Potential der freien auf die Einheit der bewegten Elektricität, $d\omega$ ein Element einer Fläche, die einen Teil des von einem Stromleiter erfüllten Raumes begrenzt, und $i d\omega$ die während der Zeiteinheit durch es strömende Elektricitätsmenge, die positiv oder negativ genommen wird, je nachdem sie aus dem Raume heraus oder in ihn hineinströmt, so ist die von ihr innerhalb dieses Raumes gethane Arbeit

$$W = \int V i \, d\omega,$$

worin das Integral über die ganze Fläche zu nehmen ist.

Diese Arbeit muss von einer ebenso grossen Zunahme an lebendiger Kraft begleitet sein, die teils von der Elektricität, teils von den wägbaren Massen herrühren könnte. Da jedoch die Elektricität im Strome kein merkliches Beharrungsvermögen hat, ist nur die lebendige Kraft der Masse des Leiters zu berücksichtigen, für die bei Ausschluss wahrnehmbarer Bewegungen die ihr äquivalente Wärmeänderung erhalten werden muss. Demnach ist die in dem betrachteten Raume vom Strom erzeugte Wärme

$$H = A.\ W,$$

worin A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit bezeichnet.

Sind Stromwirkungen wie Elektrolyse u. A., wobei Arbeit zu leisten ist, ausgeschlossen, so stellen die Ausdrücke W und H die gesamte Arbeit dar, die der Strom in dem betrachteten Raume leistet.

Ist $d\omega$ ein Element der Oberfläche eines cylindrischen oder prismatischen Leiters, der von zwei zu seiner Axe senkrechten Querschnitten begrenzt wird, und dessen Oberfläche von isolierender Luft umgeben ist, so sind für das Integral W nur die durch diese Querschnitte ein- und ausströmende Quantität der Elektricität zu berücksichtigen, und das Potential V hat in ihnen constante Werte. Sind V_0 und V_1 die im ersten und zweiten Querschnitte geltenden Werte von V und wird $\int i \, d\omega = I$ gesetzt, so wird also dann in dem betrachteten Leiter die Stromarbeit in der Zeit t

$$W t = (V_1 - V_0) I t$$

und die Stromwärme

$$H t = A (V_1 - V_0) I t.$$

Die Stromwärme ist, sofern der Strom keine äusseren Wirkungen hervorbringt, der Energie äquivalent, die in den Punkten verschwindet, wo sich dessen Leiter I. und II. Klasse berühren.[1])

In dieser Theorie muss sofort die Annahme auffallen, dass durch die elektrische Bewegung Wärme entstehen und somit Arbeit geleistet werden soll, während doch der Elektricität lebendige Kraft abgesprochen wird. Auch kann ich die darin gegebene Aufstellung der einzelnen Potentiale und deren Beziehungen nicht für richtig halten.

Die Theorie berücksichtigt drei Arbeitsäquivalente in einem stationären Strome, der nach aussen nicht wirkt und keine Zersetzungszelle enthält:

1. die Energie, die in den Punkten verschwindet, wo die Leiter I. und II. Klasse sich berühren. Sie sei wie früher für den constanten Strom I und die Zeit t durch Q I t bezeichnet.
2. die Stromwärme H t.
3. die Potentialdifferenz W t = E I t.

Ein von äusseren Einwirkungen vollständig abgeschlossener Strom, wie er hier angenommen wird, stellt nun ein Massensystem dar, dessen Energie konstant sein muss. Wird letztere mit U bezeichnet, so gilt also die Gleichung

$$U = \text{Const} \quad (1).$$

Hierdurch ist eine allgemeine Bedingung gegeben, der die Bestimmung der Arbeitsäquivalente im Stromkreise genügen muss. Ist der Strom I, dessen Leiter draht- oder fadenförmig seien, während der Zeit t geflossen, während welcher er constant ist; so ist in ihm die Energie Q I t verbraucht und dafür die ihr äquivalente Stromwärme H t erhalten. Da aber die Gleichung

$$(-Q I + H) t = 0 \quad (2)$$

für jedes beliebige t gilt, so ist auch in jedem einzelnen Zeitelemente

$$(-Q I + H) d t = 0. \quad (3)$$

Soll nun in die Vorgänge die in einem Zeitelemente d t im Strome erfolgen, noch die Änderung E I d t eingeführt werden, so müsste mit Rücksicht auf die Gleichungen (1) und (3) auch noch eine ihr entgegengesetzt gleiche Änderung — E I d t hinzu-

[1]) Dieselbe kann bekanntlich gleich grösser oder kleiner sein, als die durch die chemischen Vorgänge in der Kette erzeugte Wärme, eine Thatsache, auf die einzugehen ich mir vorbehalte, die jedoch hier unerörtert bleiben kann.

kommen. Man könnte dann den gesamten Vorgang in der Zeit dt sich so vorzustellen versuchen, dass die Energie $QIdt$ verschwindet, indem an ihre Stelle die Potentialdifferenz $EIdt$ tritt, und letztere wiederum verschwindet und dafür die Stromwärme Hdt erhalten wird, was durch die Gleichung

$$(-QI + EI - EI + H)\,dt = 0$$

darzustellen wäre. Analoge Gleichungen würden für jedes einzelne Element dt gelten. Wenn aber in jedem Momente dt ein $EIdt$ und ein ihm entgegengesetzt gleiches $-EIdt$ angenommen werden, so bedeutet das nichts anderes, als dass identisch $EIt = 0$ ist.

Nun kann die E. M. K. E nicht Null sein, da ein Kreis aus Leitern I. und II. Klasse vorausgesetzt ist; folglich müsste identisch $I = 0$ sein, und es fände somit überhaupt kein Strom im Sinne der Theorie in irgend einem Momente statt.

Diese allgemeinen Schlüsse lassen sich nicht durch irgend welche besondere Vorstellungen über die zeitliche Anordnung der einzelnen Energieverwandlungen beseitigen; da sie davon ganz unabhängig sind.

Man könnte z. B annehmen wollen, die Energieänderungen $-QIdt$, $EIdt$, Hdt verteilen sich auf verschiedene Zeitelemente, so dass in dem einen die Potentialdifferenz entsteht und in dem nächstfolgenden wiederum verschwindet, indem dafür die ihr äquivalente Stromwärme erhalten wird. Findet aber in einem Zeitelemente dt die Änderung $-QIdt$ statt, so muss, um die Erhaltung der Energie zu wahren, in demselben dt auch eine der beiden $QIdt$ äquivalenten Änderungen $EIdt$ oder Hdt erfolgen. Teilen wir also t in n Elemente $dt_1 = dt_2 \ldots = dt_n$ ein, so würde in der Zeit dt_1 die Verwandlung der ersten Art $(-QI + EI)\,dt_1 = 0$ und in dt_2 die Verwandlung der zweiten Art

$$(-EI + H)\,dt_2 = 0$$

statt haben.

Da ferner nach Gleichung (3) in jedem Momente eine Stromwärme Hdt vorhanden ist, so müsste in dt_3 wiederum die Stromwärme Hdt_3 und folglich die Verwandlung der zweiten Art $(-EI + H)\,dt_3 = 0$ stattfinden, und demgemäss müsste die zu ihr gehörende Verwandlung der ersten Art bereits in dt_2 erfolgt sein.

Werden in dieser Weise die in den einzelnen Momenten stattfindenden Verwandlungen bestimmt, so erhalten wir die Reihen

Ia	IIa
$(-QI + EI)\,dt_1$	$(-EI + H)\,dt_2$
$(-QI + EI)\,dt_2$	$(-EI + H)\,dt_3$
. . . . .	. . . . .
. . . . .	. . . . .
$(-QI + EI)\,dt_{n-1}$	$(-EI + H)\,dt_n$

Durch Summation folgt, dass mit Ausnahme des ersten uud letzten Momentes wiederum in jedem einzelnen Zeitelemente dt die Potentialdifferenz $EI = 0$ wäre, woraus wie oben folgt, dass überhaupt kein Strom im Sinne der Theorie vorhanden sein könnte.

Wollte man annehmen, in der Zeit dt_1 erfolge eine Verwandlung der ersten Art, in der Zeit dt_2 die Zugehörige der zweiten Art und die nächstfolgende Verwandlung der ersten Art erst in dt_3 u. s. w.; so erhielte man die Reihen

Ib	IIb
$(-QI + EI)\,dt_1$	$(-EI + H)\,dt_2$
$(-QI + EI)\,dt_3$	$(-EI + H)\,dt_4$
. . . . .	. . . . .
. . . . .	. . . . .
$(-QI + EI)\,dt_x$	$(-EI + H)\,dt_{x+1}$,

worin x für gerade n gleich $n-1$ ist und für ungerade n, durch deren Wachsen, diesem Werte beliebig nahe kommen kann.

Durch Summation ergibt sich

$$-QI\frac{t}{2} + EI\frac{t}{2} - EI\frac{t}{2} + H\frac{t}{2} = 0.$$

Hierin gehören die $+EIdt$ und die $-EIdt$ allerdings verschiedenen Zeitelementen an; aber der Strom würde, obwohl er während der Zeit t geschlossen ist, nur während der Zeit $\frac{t}{2}$ fliessen, was bei stationärem Zustande nicht möglich ist.

Ich muss somit die übliche Stromtheorie für in sich widerspruchsvoll halten.

Ferner gilt auch hier ein Einwand, der dem gegen die Theorie der elektrolytischen Arbeit erhobenen analog ist: die freie auf der Oberfläche der Leiter verteilte Elektricität hat ein Potential auf sich selbst, wofür kein Äquivalent angegeben wird. Denn die verschwindende Energie $+QIt$, das einzige negative Arbeitsäquivalent, das die Theorie ansetzt, liefert nach ihr die Stromwärme Ht.

Wir wollen jetzt untersuchen, aus welchen Beweggründen die übliche Stromtheorie entstanden ist.

Die Hauptaufgabe war die Erklärung des Gesetzes der Stromwärme von Joule. Zu diesem Zwecke wird angenommen, dass im Inneren der Leiter Elektricität vorhanden ist, die durch die freie auf deren Oberfläche befindliche Elektricität bewegt wird, und durch deren Bewegung die Stromwärme entsteht. Soll aber der Strom stationär sein, so muss die in jedem Raumelemente enthaltene Elektricitätsmenge konstant und folglich die während irgend einer Zeit einströmende Quantität der Elektricität gleich der ausströmenden sein. Beziehen wir nun die Punkte der Stromleiter auf ein System fester rechtwinkliger Raumcoordinaten und betrach-

ten ein beim Punkte (x, y, z) liegendes Element d x d y d z, so ist die während der Zeiteinheit durch die erste der beiden Flächen d y d z in das Element einströmende Menge, wenn k eine Konstante bedeutet, gleich

$$-k\,dy\,dz\,\frac{dV}{dx},$$

und die durch die gegenüberliegende Fläche ausströmende Menge gleich

$$-k\,dy\,dz\left(\frac{dV}{dx}+\frac{d^2V}{dx^2}dx\right)$$

also der Überschuss der ersteren über die letztere gleich

$$k\,dx\,dy\,dz\,\frac{d^2V}{dx^2}.$$

Ebenso erhält man für die Flächenpaare d x d z und d x d y bezw. die Überschüsse

$$k\,dx\,dy\,dz\,\frac{d^2V}{dy^2},\quad k\,dx\,dy\,dz\,\frac{d^2V}{dz^2}.$$

Der Überschuss der gesamten in das Element einströmenden Elektricitätsmenge über die ausströmende ist also gleich

$$k\,dx\,dy\,dz\left(\frac{d^2V}{dx^2}+\frac{d^2V}{dy^2}+\frac{d^2V}{dz^2}\right),$$

und da dieser Überschuss Null sein muss, so gilt die Gleichung von Laplace

$$\frac{d^2V}{dx^2}+\frac{d^2V}{dy^2}+\frac{d^2V}{dz^2}=0.$$

Hieraus wird gefolgert, dass der Punkt (x,y,z) sich ausserhalb der freien Elektricität befinden muss, und da er beliebig gewählt war, kann freie Elektricität während eines stationären Stromes sich überhaupt nicht im Inneren der Leiter befinden. Da man aber die Bewegung der Elektricität im Inneren der Leiter zur Erklärungen der Stromwärme brauchte, musste man annehmen, dass die innere Elektricität sozusagen frei und auch nicht frei ist, indem sie in jedem Momente geschieden und auch wiederum neutralisiert werden soll.

Bei Anwendung der Gleichung von Laplace auf den vorliegenden Fall ist aber ein wesentlicher Punkt übersehen.

Wird das Potential einer stetig im Raume verteilten Masse M auf rechtwinklige Koordinaten bezogen, so haben seine drei Differentialquotienten für einen Punkt (x', y', z') der die Einheit der Masse enthält, bekanntlich die Ausdrücke

$$\frac{dV}{dx}=\iiint\varrho\,\frac{x-x'}{r^3}\,dx\,dy\,dz,$$

$$\frac{dV}{dy}=\iiint\varrho\,\frac{y-y'}{r^3}\,dx\,dy\,dz,$$

$$\frac{dV}{dz}=\iiint\varrho\,\frac{z-z'}{r^3}\,dx\,dy\,dz,$$

worin ϱ die Dichte und

$$r=\sqrt{(x-x')^2+(y-y')^2+(z-z')^2}$$

den Abstand der einzelnen Punkte der Masse M vom Punkte (x', y', z') bezeichnet. Liegt der letztere ausserhalb der Masse M, so haben diese Ausdrücke bestimmte Werte und es gilt auch die Gleichung von Laplace. Gehört aber der Punkt (x', y', z') zur Masse M, so enthalten obige Ausdrücke ein Glied, worin $\frac{1}{r}$ unendlich gross wird und sind folglich unbestimmt und das Gleiche gilt dann auch von der Summe der zweiten Differentialquotienten, deren Wert in diesem Falle auf einem anderen Wege gleich $-4\pi\varrho$ bestimmt wird.

Bei diesen Schlussfolgerungen wird offenbar vorausgesetzt, dass $\frac{dV}{dx}$, $\frac{dV}{dy}$, $\frac{dV}{dz}$ Funktionen von x, y z sind. Sind sie dagegen konstant, so ist die Gleichung von Laplace offenbar eine Identität und gilt somit, gleichgültig, ob der angezogene Punkt innerhalb oder ausserhalb der anziehenden Masse liegt. In der Stromtheorie wird nun thatsächlich die Konstanz der Differentialquotienten des Potentials auch für die Leitung der Elektrizität nach drei aufeinander senkrechten Richtungen implicite angenommen.

Denn das Potential der freien Elektricität auf die Quantität I der bewegten Elektricität ist nach ihr gleich VI, und hiervon sind $\frac{dV}{dx}$, $\frac{dV}{dy}$, $\frac{dV}{dz}$ nur dann die Differentialquotienten, wenn I = 1 ist, oder, da die Stromeinheit willkürlich gewählt werden kann, wenn I = konst. ist; und zwar muss, wenn die Stromstärken in Richtung der drei Koordinatenachsen durch I_x, I_y, I_z bezeichnet werden, $I_x = I_y = I_z =$ Konst. sein, indem jede dieser drei Grössen derselben willkürlich gewählten Einheit gleich ist. Ferner ist

$$-k\frac{dV}{dx}=I_x,\quad -k\frac{dV}{dy}=I_y,\quad -k\frac{dV}{dz}=I_z;$$

somit wird

$$\frac{dV}{dx}=\frac{dV}{dy}=\frac{dV}{dz}=\text{Konst.},$$

und die Gleichung von Laplace gilt als Identität für beliebige innere und äussere Punkte.

Die aus ihr gezogene Schlussfolgerung, wonach die rein hypothetisch angenommene bewegte Elektricität sich nur im Inneren der Leiter befindet, wird also ganz hinfällig und ebenso die hieraus abgeleitete Beziehung zwischen der verschwindenden Wärme Q I t, der Potentialdifferenz E I t und der Stromwärme H t. Wie oben gezeigt wurde, enthält sie innere Widersprüche, die sich nun daraus erklären, dass sie auf unrichtigen Voraussetzungen beruht.

Bisher wurde angenommen, der Stromkreis enthalte keine Zersetzungszelle: wird eine solche in ihn eingeschaltet, und es ist

die Zersetzungsarbeit in ihr für die Strom- und Zeiteinheit gleich d, die Abnahme der E. M. K. des Stromes gleich P, so sind in letzterem nach der üblichen Theorie die folgenden Arbeitsäquivalente vorhanden:

1 die Energie Q I t,
2 die Stromarbeit (E—P) I t,
3 die Stromwärme A (E — P) I t = (H — A P I) t,
4 die in der Zersetzungszelle angesammelte Energie d I t, die positiv anzusetzen ist, da sie durch Verbrauch eines Teiles der Energie Q I t entstehen soll.

Nach dem Prinzip der Erhaltung der Energie müsste somit — Q I t + (E — P)It + (H — A P I) t + d I t = o sein. Nun ist (— Q I + H) t = o und ebenso soll nach der Theorie auch (— A P I + d I) t = o sein; also wäre die Bedingung (E — P) I t = o als Identität zu erfüllen. Da aber, wenn überhaupt ein Strom fliessen soll, E > P sein muss, so würde ganz analog wie oben (S Z) folgen, dass identisch I = o ist und somit in keinem Momente ein Strom in dem Sinne, den die übliche Theorie unter dieser Bezeichnung versteht, fliessen könnte. Auch die dortigen Bemerkungen über die Vertheilung der Energieverwandlungen auf verschiedene Zeitelemente lassen sich, wie leicht ersichtlich, ohne weiteres auf den vorliegenden Fall übertragen.

Nach allen vorstehenden Erörterungen muss ich eine wesentliche Umgestaltung der Stromtheorie für geboten halten, zu deren Begründung ich einige bisher nicht beachtete Folgerungen aus dem Prinzip der Erhaltung der Energie ableiten werde. Um jedoch eine zu grosse Ausdehnung des vorliegenden Teiles der Untersuchung oder eine Unterbrechung ihres Zusammenhanges zu vermeiden, möge diese Aufgabe einem folgenden Aufsatze vorbehalten bleiben.

(Fortsetzung folgt.)

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1895.

Von *Dr. H. Weyer.*

Kurz

Wenn auch das Jahr 1895 der Elektrochemie epochemachende Neuerungen nicht gebracht hat, so ist es doch für ihre verschiedenen Zweige ein sehr fruchtbares gewesen; nicht nur ist während desselben die wissenschaftliche Elektrochemie um manche interessante Untersuchung bereichert worden, sondern auch zahlreiche Neuerungen sowohl in der Stromerzeugung und -aufspeicherung als auch in den elektrochemischen Arbeitsmethoden und Apparaten geben Zeugnis von dem einheitlichen und erspriesslichen Zusammenwirken der Wissenschaft mit der Technik. Ebenso sind der Anwendung des elektrischen Stromes in der chemischen Industrie im Laufe des vergangenen Jahres mehrfach neue Arbeitsstätten erschlossen worden.

In den folgenden Zeilen sollen die Fortschritte sowohl der wissenschaftlichen wie der technischen Elektrochemie im Jahre 1895 in Kürze zusammengestellt werden.

1. Theoretische Untersuchungen.

Bezüglich der Theorie der Elektrolyse sei zunächst erwähnt, dass Alfred H. Bucherer[1]) das Massenwirkungsgesetz zur Unterlage einer neuen Hypothese über das Wesen der Elektrolyse gemacht hat, welche in dieser Zeitschrift grösstenteils von ihm selbst ausführlich dargestellt wurde, weshalb hier auf diese Aufsätze verwiesen sein möge. Eine Reihe instruktiver Vorlesungsexperimente zur Veranschaulichung der neueren Ansichten über die elektrolytischen Vorgänge beschrieben R. Lüpke[2]) sowie R. Zsigmondy[3]). — Gross[4]) untersuchte die Arbeit bei der Elektrolyse, Houllevigue[5]) die Elektrolyse und Polarisation von Salzgemischen. Löb und Kauffmann[5a]) studirten das Prinzip des Mittelleiters in der Elektrolyse — Die Leitfähigkeit der Lösungen verschiedener Salze in Aceton und die Elektrolyse dieser Lösungen wurde von v. Laszczynski[6]) untersucht. Bartoli[7]) fand bei der Prüfung des elektrischen Leitungsvermögens einiger Substanzen in der Nähe des kritischen Punktes, dass Benzol weder unterhalb noch oberhalb des letztern, Methylalkohol und Schwefeldioxyd in geringem Masse unterhalb desselben leiten. Den elektrischen Widerstand von Saccharoselösungen bestimmten Gin und Leleux[8]). Bolton[9]) veröffentlichte eine theoretisch sehr interessante Arbeit über die Wertigkeit von Quecksilber und Kupfer in Elektrolyten verschiedener Konzentration. Branly[10]) fand, dass die Berührungsfläche zweier ebener Platten aus verschiedenen Metallen dem durchfliessenden Strome einen gewissen Widerstand entgegensetzt. — Nach einer Beobachtung von Reed[11]) bildet sich bei der Elektrolyse zahlreicher Salze, aus welchen bei der Elektrolyse kein Metall niedergeschlagen wird, unter Anwendung von Bleikathoden bei sehr hoher Stromdichte an der Kathode eine braune Wasserstoffverbindung des Bleis. Von andern Metallen liefert nur Arsen unter gleichen Umständen ein ähnliches Hydrid. — Um festzustellen, ob in der

[1]) Diese Zeitschr. I, 1894/95, 233; II, 1895/96, 15 (aus El. World 1895, 5, 138) und II, 1895/96, 49. — [2]) Chem. Ztg. Rep. 1895, 91. — [3]) Diese Zeitschr. II, 55. — [4]) Diese Zeitschr. II, 1.

[5]) Diese Zeitschr. II, 63 (aus El. Rev. 1895, 907, 442.). — [5a]) Zeitschr. f. Elchem. II, 341. — [6]) Zeitschr. f. Elchem. 1895, II, 55. — [7]) Gazz. chim. ital. 1895, 25, I, 205. — [8]) Compt. rend. 1895, 120, 917. — [9]) Zeitschr. f. Elchem. II, 73, 93, 183. — [10]) Compt. rend. 1895, 120, 869. — [11]) Franklin Inst. J. 139, 283; Diese Zeitschr. II. 240.

Stickstoffwasserstoffsäure Argon enthalten sei, elektrolysirten Peratoner und Oddo[12]) die Säure und ihr Natriumsalz, erhielten aber nur gewöhnlichen Stickstoff. — Majorana[13]) beobachtete die Bildung von Kupritkrystallen an der Kathode bei der Elektrolyse einer gesättigten, neutralen Kupfersulfatlösung bei sehr geringer Stromdichte. — Roberts-Austen[14]) stellte im Anschlusse an die Arbeiten von Warburg und Tegetmeyer weitere Versuche über die Elektrolyse von Glas bezw. über die Durchlässigkeit desselben gegenüber verschiedenen Metallen unter dem Einflusse des elektrischen Stromes an. — Garnier[15]) studirte die Verteilung der Metalle in der Schmelze bei der Elektrolyse geschmolzener zusammengesetzter Schwefelmetalle, z. B. von Nickelstein. Der an der Anode frei werdende Schwefel verbindet sich, wenn man als Anode Kohle benutzt, mit der letzteren zu Schwefelkohlenstoff. — Thomson[16]) veröffentlichte interessante Untersuchungen über die Elektrolyse von Gasen. Er fand spektroskopisch, dass zusammengesetzte Gase dabei zerlegt werden, sich also elektrolysieren lassen. In Gasgemischen ist die Ladung, welche der eine Bestandteil annimmt, von des Natur der andern abhängig. — Deslandres[17]) bestimmte das Spektrum, Violle[18]) die spezifische Wärme und die Verflüchtigungstemperatur des reinen Kohlenstoffs. Die letztere liegt bei ca. 3600°. Moissan[18a]) untersuchte die Bildungsbedingungen der verschiedenen Grafitvariatäten. — Bidwell[18b]) erforschte die elektrischen Eigenschaften des Selens. — Eine eigentümliche Art von indirekter oder sekundärer Elektrolyse, welche möglicherweise grosse Bedeutung gewinnen kann, beschrieb Andreoli[19]). Er fand, dass, wenn man in einem Elektrolysierapparate den Anodenraum vom Kathodenraum durch eine zwischen zwei porösen Wänden eingeschlossene Schicht eines andern Elektrolyten trennt, beim Durchgang des Stromes der letztere unverändert bleibt, während in den Elektrodenräumen die Zersetzung wie gewöhnlich verläuft. Taucht man nun isolierte Metallplatten in die mittlere Flüssigkeit, so wird die letztere zersetzt. So scheidet sich, wenn sie aus Goldcyanidlösung besteht, auf den Platten Gold ab. Auf ähnliche Weise wird Natriumsulfit zu dem Hyposulfit reduziert. —

2. Stromerzeugung.

a) Elemente. Zahlreiche Vorschläge betreffen Verbesserungen der zur Erzeugung von Elektrizität auf chemischem Wege dienenden Apparate. Um im Meidingerelement das Vermischen der Zinksulfat- mit der Kupfersulfatlösung zu verhindern, bringt Rost'lapil[20]) in der halben Höhe des Glases eine am inneren Rande mit Einkerbungen versehene ringförmige Rinne an, in welcher der Zinkcylinder steht und an welcher der den Kupferpol enthaltende Glascylinder aufgehängt ist. Die Zinksulfatlösung sinkt so sogleich auf den Boden des Gefässes. Zum gleichen Zwecke, sowie um das Element transportabel zu machen, gelatiniert Bolton[21]) die Kupfersulfatlösung des Callaud-Elementes, oder er schichtet über die Kupferplatte Kupfersulfatkrystalle, führt den Ableitungsdraht durch ein ebenfalls mit Kupfersulfatkrystallen gefülltes Glasrohr, umgibt das letztere mit Zinksulfatgelatine und giesst darauf Zinksulfatlösung gleicher Konzentration zur Aufnahme des Zinkcylinders. Zur Vermeidung der Diffusion des Kupfersulfats zum Zink sind auf die Oberfläche der Gelatine Zinkspähne gestreut. — Warren[22]) stellt dem Zink eine in ein besonders präpariertes Mangansalz tauchende Elektrode aus platiniertem Borkohlenstoff gegenüber. Ein solches Element soll bei 3 Volt bis zu 2,5 Ampère liefern. — Desmond-Fitzgerald[23]) kombiniert die in konzentrierter Salpetersäure stehende Kohle mit Aluminium in Kalihydratlösung und erzielt so eine anfängliche elektromotorische Kraft von 2,8 Volt. Infolge der durch die Diffusion bewirkten Neutralisation der beiden Flüssigkeiten steigt in einem solchen Elemente der innere Widerstand rasch an. Morisot[24]) trennt deshalb in seinem neuen Kohlen-Zink-Elemente die saure Depolarisationsflüssigkeit von der stark alkalischen Erregerflüssigkeit durch eine zwischen zwei in einander stehenden Thonzellen befindliche Schicht sehr verdünnter Natronlauge. Wenn man von Zeit zu Zeit diese verdünnte Natronlauge teilweise durch frische Lauge gleicher Konzentration ersetzt, kann man das Element fast unbegrenzt konstant erhalten. — Als Elektrolyten für gewöhnliche Zinkkohleelemente schlägt Schäfer[25]) Milchsäure oder Gemische von Laktaten mit Mineralsäuren vor. Hübner[26]) will dazu die durch Behandeln von Cellulose mit Alkalihydraten und darauf mit Schwefelkohlenstoff erhältliche schleimige Masse benutzen. Dittrich[26a]) empfahl, als Schutzmittel (speziell für Lechlanché-Elemente) gegen Salzausscheidung und Verdunstung dem Elektrolyten etwas Glycerin zuzusetzen. — Jeanty[26b]) versieht die Elemente mit Vorratsgefässen, mit deren Hilfe der Elektrolyt selbstthätig und kontinuierlich ergänzt und erneuert werden kann. — Frau Hellesen[27]) erhielt ein Patent auf ein Zink-Kohle-Trockenelement von angeblich sehr geringem Widerstand, welches aus einem durchlöcherten, innen mit Papier, Pergament u. s. w. ausgekleideten Zinkzylinder besteht, in dem eine Kohlenstange steht. Der Zwischenraum ist mit einem mit Chlorammonlösung angefeuchteten, durch Traganthzusatz schleimig gemachten Gemisch von Kohlenpulver und Mangansuperoxyd angefüllt. Das Ganze befindet sich innerhalb eines Gemisches von Gyps, etwas Traganth und Chlorammonlösung. Der Ab-

12)

— 13) Accad. d. Linc. Rend. 1895, I, 371; Diese Zeitschr. II, 165. — 14) Engineering 1895, 59, 742. — 15) Compt. rend. 120, 184; Diese Zeitschr. II, 41. — 16) Electrician 1895, 35, 578. — 17) Compt. rend. 1895, 120, I, 1259. — 18) Compt. rend. 1895, 120, I, 868; Zeitschr. f. Elchem. II, 203. — 18a) Diese Zeitschr. II, 251. — 18b) Diese Zeitschr. II, 212. — 19) Le génie civil 1895, 136; Diese Zeitschr. II, 207. — 20) Zeitschr. f. Eltechn. 1895, 13, 408.

21) Zeitschr. f. Elchem. II, 5. — 22) Chem. News 1895, 71, 2. — 23) El. Rev. 1895, 910, 559; Diese Zeitschr. II, 90. — 24) L'industrie él. 1895, 367; Diese Zeitschr. II, 165. — 25) U. S. A. P. 535090. — 26) Engl. P. 21330 (1895). — 26a) Zeitschr. f. Elchem. II, 363 u. 386. — 26b) D. R. P. 83856. — 27) D. R. P. 81332; Diese Zeitschr. II, 165.

schluss wird durch eine Schicht von Bimstein oder ähnlichem porösem Material bewirkt, welche zugleich die Verbindung mit der Atmosphäre vermittelt. — In dem Trockenelement von Ludvigsen[28]) tauchen in die Erregermasse durchlöcherte Papierröhren und mit einem hygroskopischen Salze gefüllte Glasröhren ein. Die letzteren haben Ansätze, welche in die Papierröhren hineinragen. Beim Gebrauche werden diese Ansätze durch einen in die Papierröhren eingeführten Stab abgebrochen und dann die Papierröhren mit Wasser gefüllt, welches durch die geöffneten Ansätze zu dem Salze tritt. Es wird so gleichmässige Durchtränkung und fortdauernde Lösung des Salzes erzielt. — Das Trockenelement von v. Poppenburg[29]) besteht aus einem hohlen, mit Mangan- oder Bleisuperoxyd gefüllten Kohlencylinder, welcher innerhalb mit Sublimatlösung getränkter Roggenstrohhäcksel in einem Zinkcylinder steht. — Über das Trockenelement von Renault[30]) wurde schon in dieser Zeitschrift berichtet. — Im Elemente von Wollaston[31]) taucht ein um einen als Ableiter dienenden Silberstab herumgegossener Chlorsilberzylinder in die aus mit Chlorammonlösung getränktem isländischem Moos bestehende Füllung eines Zinkgefässes. — Ähnlich wie in dem schon älteren Elemente von Walter, Wilkins und Lones[31a]) wird auch von Barnett[32]) die Luft als Depolarisator bei der Konstruktion eines Elementes benutzt, indem er um ein zur Aufnahme der Anode dienendes, mit einem teigigen Elektrolyten gefülltes, poröses Gefäss dicht anliegend die zylindrische, aus gepresster Kohle bestehende, aussen mit feinen Kohlefäden besetzte Kathode anbringt. Simon und Steinach[33]) suchen, allerdings noch ohne besondern Erfolg, die Depolarisation durch Einpressen von Luft in die hohl gestalteten Kathoden zu erreichen. — Schöning[34]) will bei Verwendung mehrerer Elemente die Depolarisation durch beständige Zirkulation des Elektrolyten erzielen. — Skinner[35]) stellte Untersuchungen über das Case'sche Zinn-Chromchlorid-Platin-Element an, in welchem man das Zinn zweckmässig durch Zinnamalgam ersetzt. — Bezüglich der Kupferoxyd-Alkali-Zink-Elemente ist nur wenig Neues zu berichten. Oppermann[36]) erhält eine sehr wirksame Kupferoxydelektrode durch Tränken einer Kohlenplatte mit Kupfernitrat und Glühen bis zur völligen Zersetzung des Kupfernitrats. — Zum gleichen Zwecke giesst Heil[36a]) aus einem Gemenge von Schwefelsilber und Schwefelkupfer Platten und stellt dieselben in Chlorammonlösung so lange amalgamiertem Zink gegenüber, bis die Sulfide zu den Metallen reduziert sind. Die letzteren behalten die Plattenform bei, sind aber äusserst porös. Sie werden dann erhitzt, wobei das fein verteilte Kupfer oxydiert wird. — Nach Schubert[37]) ist die Verwendung dieser Elemente in sanitärer Hinsicht völlig unbedenklich. —

Bei dem naturgemässen Streben, die Erzeugung von Elektrizität möglichst zu verbilligen, stehen die Versuche, die potentielle Energie der Kohle als solcher oder in Form von Kohlenoxyd in elektrische Energie überzuführen, im Vordergrunde des Interesses. Die vorjährigen einschlägigen Versuche von Borchers haben zu einer regen Diskussion über diese Frage Veranlassung gegeben[38]). Von verschiedenen Seiten wurde u. A. versucht, das Auftreten der elektromotorischen Kraft im Borchers'schen Elemente nicht auf die Oxydation des Kohlenoxyds, sondern auf eine Zerstörung des Kupfers zurückzuführen. Da aber die Angaben von Borchers dieses Letztere für sein Element ausschliessen und andererseits die von seinen Gegnern angestellten Versuche alle in ihren Bedingungen wesentlich von den seinigen abweichen, so erscheinen die aufgeworfenen Bedenken nicht völlig berechtigt, zumal da von anderen Seiten die Borchers'schen Versuche bestätigt wurden. Hoffentlich werden die von Borchers in Aussicht gestellten weiteren Versuche Aufklärung in diese interessante Frage bringen. — Reed[39]) hat eine Untersuchung darüber begonnen, unter welchen Bedingungen und in welcher Menge Wasserstoff und Verbrennungsgase mit dem Sauerstoff einer Gasbatterie in Verbindung gebracht werden können. — Nach Korda[40]) treten bei der Reduktion von Baryumsuperoxyd und von Kupferdioxyd durch Kohle in der Hitze, nach Schmitz[41]) bei der Verbrennung von Dochtkohle in schmelzendem Salpeter elektromotorische Kräfte auf. Hierüber ist ebenso wie über das Verfahren von G. Meyer[42]) zum Erzeugen von thermoelektrischen Strömen durch intermittierende Beheizung und Abkühlung der Lötstellen schon in dieser Zeitschrift berichtet worden. — Cox[42a]) bettet die einzelnen Elemente seiner Thermosäule ringförmig übereinander in eine feuerfeste, von einem Metallmantel umgebene Masse ein, sodass das Element einen sehr widerstandsfähigen Hohlzylinder bildet. Auch hat er[42b]) eine Vorrichtung zur gleichmässigen Beheizung mehrerer Elemente konstruiert. — Wunderlich[42c]) beschrieb ein Kohle-Kupfer-Thermoelement, in welchem der Kupferleiter durch die hohlzylindrische Kohle durchgeführt ist, sodass die feuerfeste Hülle an der Erhitzungsstelle völlig geschlossen gehalten werden kann. —

---

[28]) D. R. P. 80026. — [29]) Engl. P. 8226 (1895). — [30]) L'électricien 1895, 225, 256; Diese Zeitschr. II, 60. — [31]) Engl. P. 669 (1894). — [31a]) D. R. P. 78841; Diese Zeitschr. II. 21. — [32]) D. R. P. 81978; Zeitschr. f. Elchem. II, 236. — [33]) Diese Zeitschr. II, 129. — [34]) D. R. P. 80005; Diese Zeitschr. II, 67. — [35]) Diese Zeitschr. II, 102. — [36]) Diese Zeitschr. I, 191. — [36a]) D. R. P. 82013.

[37]) Diese Zeitschr. I, 235. — [38]) Vergl. hierzu: Lond. El. Rev. 1895, 36, 90, 158; Reed, Electrician 1895, 868; Mond, Electrician 1895, 869; Haussermann sowie Vesenmeyer und Barnes, Zeitschr. f. angew. Ch. 1895, 99; Borchers, Zeitschr. f. Eltechn. u. Elchem. I, 449, 484, 537 und Zeitschr. f. Elchem. II, 17; Bucherer, Diese Zeitschr. II, 28; E., Eltechn. Zeitschr. 1895, 16, 502. — [39]) El. World 1895, 25, 419, 482; Diese Zeitschr. II, 86. — [40]) Compt. rend. 1895, I, 615; L'électricien, 1895, 224, 235; Diese Zeitschr. II, 37. — [41]) Eltechn. Zeitschr. 1895, 10, 145; Diese Zeitschr. II, 39. — [42]) Diese Zeitschr. II, 121 u. 225; D. R. P. 83170. — [42a]) D. R. P. 80016; Diese Zeitschr. II, 67. — [42b]) Diese Zeitschr. II, 213. — [42c]) D. R. P. 83859.

Schliesslich sei noch auf die ausführlich in dieser Zeitschrift entwickelte Theorie des galvanischen Elements von Schmitz-Dumont[43]) verwiesen, welche sich auf die früher von demselben aufgestellte Theorie der elektrischen Welle stützt. —

b) Akkumulatoren. Mit der Untersuchung der in den Akkumulatoren sich abspielenden chemischen Prozesse beschäftigten sich Darrieus[44]), Steintz[45]), Schoop[46]), und Elbs mit Schönherr[47]). Die Letzteren griffen die Darrieus'sche Theorie von der Wirkung der Überschwefelsäure in den Akkumulatoren an, wohingegen Schoop diese Theorie aufrecht hielt. Dieser Letztere untersuchte ferner den Widerstand in Akkumulatorzellen. Landolt[48]) besprach die Ladung von kleinen Akkumulatoren mit Beleuchtungsströmen.

Bei der immer steigenden Verwendung der Akkumulatoren und dem damit verbundenen grossen Aufschwung der Akkumulatorenindustrie ist natürlich die Zahl der neuen Vorschläge auf diesem Gebiete eine ungemein grosse. Da dieselben sich fast ausschliesslich auf Behandlung, Konstruktion und Zusammensetzung der Elektroden beziehen, werden sie in einem demnächst in dieser Zeitschrift erscheinenden, speziell die Neuerungen an Elektroden behandelnden Aufsatze ausführlich behandelt werden. Es sei hier nur darauf hingewiesen, dass Blot[49]), Moskowitz[50]), Hall[51]) sowie Duffek und Holub[52]), den Platten für Planté-Akkumulatoren eine möglichst grosse Oberfläche zu geben suchen und dass Luckow[53]) ein neues Formierungsverfahren von weit kürzerer Dauer erfand. Die Vorschläge von Griffin[54]) der Compagnie française pour la pulverisation des métaux[55]), Wershoven[56]), Ford[57]), Lambotte[58]), Reed[59]), Mc. Dougall[60]), Smith & Wright[61]), Buckland[62]), Rosenthal und Gnesin[63]), Gülcher[64]), bezwecken dem die wirksame Masse der Faure-Akkumulatoren tragenden Gerüst eine solche Form zu geben, dass die Masse festgehalten, am Herausfallen gehindert wird und doch leicht vom Elektrolyten durchdrungen werden kann. Endlich wollen Heinze[65]), Hirschwald, Schäfer und Heinemann[66]), Riquelle[67]). Tommasi[68]), Mc Dougall, Adam und Smith[69]), Dannert und Zacharias[70]) die Masse selbst bezüglich Porösität, Leistungsfähigkeit, Haltbarkeit und Wirksamkeit verbessern. Epstein[71]) benutzt als Akkumulatorkathode ein zuerst amalgamirtes und dann verzinktes, bei der Ladung und Entladung rotierendes Kupferdrahtnetz.

Von neuen Nichtbleiakkumulatoren sind besonders die von Platner[72]) und von Darrieus[73]) bemerkenswert. Der Erstere benutzt als Elektroden Zink (oder Zinn, Blei) und Kohle, als Elektrolyten Ferricyannatriumlösung. Bei der Entladung scheidet sich auf dem Metalle das Ferrocyanid des Metalles ab und das Ferricyannatrium wird zu Ferrocyannatrium reduziert. Bei der Ladung wird das Metallferrocyanid wieder in das Metall und Ferrocyannatrium zerlegt und das Ferrocyannatrium wieder oxydiert. Darrieus ersetzt das Bleisuperoxyd der Bleiakkumulatoren durch Antimonpentoxyd und das Schwammblei durch poröses Antimon. Als Elektrolyt dient verdünnte Schwefelsäure. Die chemischen Vorgänge sind denen der Bleiakkumulatoren durchaus entsprechend. —

Von mehr theoretischem Interesse ist die Beobachtung, dass die Kombination Quecksilber-Jodkaliumlösung-Quecksilber als Akkumulator dienen kann, wie Poincaré[74]) feststellte. — Frogatt[75]) beschrieb eine praktische Verschlussvorrichtung für Akkumulatoren, welche wohl sich entwickelnden Gasen, nicht aber der Elektrolytflüssigkeit den Austritt gestattet. —

3. Hülfsmittel und Apparate.

a) Messinstrumente. Collinson[76]) misst die Ampèrestunden durch die Menge einer Flüssigkeit, welche durch eine Ausflussöffnung strömt, dessen Grösse sich gleichmässig mit der Stromstärke ändert. — Herroun[77]) bestimmt zur Messung des Stromes das aus einer Zinkjodidlösung beim Durchgange des Stromes ausgeschiedene Jod titrimetrisch. Als Anode dieses Jodvoltameters dient Platin, als Kathode ein von einem Diaphragma umgebenes amalgamiertes Zinkblech. — Bolton[78]) beschrieb eine praktische Form des Quecksilbervoltameters, Claassen[79]) eine solche des Desprez-Galvanometers. Myers[80]) fand, dass gelöste Gase die Ausscheidung des Silbers im Silbervoltameter beeinflussen. Elihu Thomson[81]) liess sich einen elektrolytischen Stromzähler patentieren, welcher darauf beruht, dass das entwickelte Knallgas unter die eine Hälfte eines zweiteiligen Daches steigt, bis sie sich hebt; dadurch wird die andere Hälfte gesenkt und das Gas steigt nun unter die letztere. Eine Zählvorrichtung registriert die abwechselnden Hebungen und Senkungen. — Kugel[82]) benutzt die Veränderung des spezifischen Gewichtes des Elektrolyten von Akkumulatoren bei der Ladung und

[43]) Diese Zeitschr. II, 154. — [44]) Diese Zeitschr. I, 2 42; II, 84. — [45]) Diese Zeitschr. II, 84. — [46]) Zeitschr. f. Elchem. II, 273. — [47]) Zeitschr. f. Eltechn. u. Elchem. I, 473; Zeitschr. f. Elchem. II, 162, 245. — [48]) Diese Zeitschr. II, 78. — [49]) D. R. P. 82238. — [50]) U. S. A. P. 537989. — [51]) Engl. P. 2487 (1894). — [52]) Engl. P. 6652 (1895). — [53]) D. R. P. 84453. — [54]) Engl. P. 8972 (1894). — [55]) Diese Zeitschr. II. 13. — [56]) D. R. P. 79855; Diese Zeitschr. II, 43. — [57]) U. A. S. P. 534603. — [58]) D. R. P. 79053; Diese Zeitschr. II, 22. — [59]) U. S. A. P. 528647. — [60]) U. S. A. P. 537474. — [61]) Engl. P. 6975 (1894); Diese Zeitschr. II, 140. — [62]) Engl. P. 6163 (1895); Diese Zeitschr. II, 138. — [63]) D. R. P. 81524; Diese Zeitschr. II, 115. — [64]) D. R. P. 80527; Diese Zeitschr. II, 43. — [65]) D. R. P. 80201; Diese Zeitschr. II, 43. — [66]) D. R. P. 80420 u. 82787; Diese Zeitschr. II, 43. — [67]) Engl. P. 22674 (1893). — [68]) Diese Zeitschr. II, 90. — [69]) Engl. P. 7657. — [70]) D. R. P. 82798; Diese Zeitschr. II, 214.

[71]) Engl. P. 17369 (1894). — [72]) D. R. P. 81494 u. 82100; Diese Zeitschr. II, 92 und 165. — [73]) Diese Zeitschr. II. 64; D. R. P. 81080. — [74]) Diese Zeitschr. II, 38; l'Électricien 1895, 224, 227. — [75]) Engl. P. 8731 (1894). — [76]) Electrician 1895, 35, 749. — [77]) Electrician 1895, 35, 122; II, 104. — [78]) Zeitschr. f. Elchem. II, 74. — [79]) Eltechn. Zeitschr. 1895, 16, 676. — [80]) Wiedemann's Ann. 1895, 288; Zeitschr f. Elchem II, 261. — [81]) U. S. A. P. 532839. — [82]) D. R. P. 80717; Diese Zeitschr. II, 69.

Entladung zur Stromzählung. — Mott[83]) benutzt die Erscheinung, dass beim Durchgange des Stromes durch eine nicht zersetzt werdende Flüssigkeit, die zwischen den Elektroden von einer porösen Wand durchbrochen ist, ein Teil der Flüssigkeit sich durch die Wand hindurch in der Richtung des positiven Stromes bewegt, zur Konstruktion von „Osmotischen" Messapparaten. —

b) Diaphragmen. Die neu vorgeschlagenen Diaphragmen sind hauptsächlich für die Zersetzung von Alkalichloridlösungen bestimmt. Das Seifendiaphragma von Kellner[84]) sowie die Diaphragmenordnung von Rieckmann[85]) wurden bereits in einem früheren Aufsatze[86]) in dieser Zeitschrift besprochen. — Die Anciennes salines de l'est[87]) empfehlen Erdalkalikarbonate, speziell Kalkstein als gute Diaphragmensubstanz. Zum gleichen Zwecke schlug Heeren Hartgummifilz vor. — Störner[88]) benutzt den Elektrolyten selbst als Diaphragma, indem er den Kathodenraum vom Anodenraum durch zwei leicht durchlässige Scheidewände trennt und in dem so gebildeten mittleren Raum den Elektrolyten unter Druck setzt, sodass er durch die Scheidewände in die Elektrodenräume gepresst wird. — Jeanty's[88a]) poröse Zelle besteht aus einem Holzrahmen, welcher mit porösen, elastischen Material, am besten vulkanisierter Cellulose, bekleidet ist. Falls die inneren Elektroden bei der Elektrolyse in Lösung gehen, erhält die Zelle im Innern hölzerne Trag- und Schutzrippen, die ein vorzeitiges Zerfallen der Elektroden verhindern sollen. —

F. Krüger[88b]) beschrieb eine Methode zur Bestimmung des Widerstands von Diaphragmen. —

c) Elektroden. Auch bezüglich der die Elektroden betreffenden Vorschläge sei auf den oben erwähnten, demnächst in dieser Zeitschrift erscheinenden Aufsatz über Neuerungen an Elektroden verwiesen. An dieser Stelle möge nun folgendes hervorgehoben sein: Coehn[89]) will in gewissen Fällen Akkumulatorenplatten als Elektroden benutzen und dadurch eine Ladung derselben erzielen; Hulin[90]) trennt ähnlich wie oben Störner den Elektrolysierraum durch zwei durchlässige Scheidewände, welche aber bei ihm zugleich als Elektroden dienen und aus poröser Kohle bestehen. Durch dieselben wird der in der mittleren Abteilung unter Druck befindliche Elektrolyt durchgepresst. Er wird dabei zersetzt, sodass die äusseren Abteilungen nur seine Zersetzungsprodukte aufnehmen. Bei der elektrolytischen Verarbeitung von Erzen benutzt Dietzel[91]) bewegliche Anoden, welche er mit den Erzen auf Gleisen unter den Kathoden hinführt. Er erreicht dadurch Kontinuierlichkeit des Betriebs und bequeme Entfernung der Rückstände. Hixon und Dyblic haben einen Apparat erfunden, um Anodenplatten, speziell die bei der Metallgewinnung und -reinigung zur Verwendung kommenden Metall- oder Erzanoden direkt aus dem Converter giessen zu können. —

d) Apparate. Die neu vorgeschlagenen Elektrolysierapparate sind fast alle zu bestimmten Zwecken, z. B. für die Elektrolyse der Chloride u. s. w., konstruiert und werden daher zugleich mit diesen Prozessen besprochen werden. Von sonstigen Neuerungen sei nur der Thofern'sche Apparat [92]) erwähnt, welcher mittels eines zwischen den übereinander angeordneten Elektroden angebrachten Schirmes die an den letzteren entwickelten Gase getrennt oder in einem bestimmten Verhältnis gemischt aufzufangen gestattet.

e) Elektrische Öfen: Fellner und Urbanitzki[93]) verbesserten ihren Ofen, indem sie den Schacht verkürzten, den Deckel nebst den in ihm enthaltenen Elektrodenführungen mit einer Kühlvorrichtung versahen und ihm um seine senkrechte Axe rotieren lassen. — Oliver[94]) schmilzt im obern Teile seines Ofen Erze im Lichtbogen und elektrolysiert die Schmelze im untern Teile mit einer rotierenden, im Innern gekühlten, konisch-walzenförmigen Metallkathode, von der das abgeschiedene Metall durch einen Abstreicher entfernt wird. —

4. Anorganische Chemie.

a) Metallgewinnung und -reinigung. Auf dem Gebiete der Elektrometallurgie sei von Neuerungen allgemeiner Art zunächst der Vorschlag Garniers's[95]) erwähnt, das Auftreten und die Änderung der Leitfähigkeit für den Strom zur Beobachtung der Phasen von chemisch-metallurgischen Prozessen, z. B. beim Erhitzen eines Gemenges von Nickeloxyd mit Holzkohle, zu verwenden. Nach Eames[96]) findet die Heranziehung der Elektrolyse zur Entschwefelung von geschmolzenen Schwefelerzen schon im Grossen, speziell von Golderzen, Anwendung. Um bei der elektrolytischen Scheidung und Raffinierung von Metallen das störende Ansetzen von Gasblasen an die Elektroden zu vermeiden, lässt Wiggins[96a]) die letzteren sich auf- und niederbewegen. — In dem ebenfalls zur Metallgewinnung und -reinigung dienenden Apparate von Tommasi[96b]) dienen als Kathoden runde, rotierende, aus einzelnen herausnehmbaren Sektoren bestehende Scheiben, die sich zwischen Bürsten bewegen, welche das abgeschiedene Metall abstreichen. Dadurch soll eine Polarisation ganz vermieden werden, das Metall sich leicht entfernen lassen und eine gleichmässige Dichte des Elektrolyten aufrecht erhalten werden. — Der Elektrometallurgie des Kupfers hat das Jahr 1895 Neuerungen von hervorragender Wichtigkeit nicht gebracht. Die hierhin gehörenden Verfahren von Klein[97]) und der Societé des cuivres de France[98]) zum

[83]) Eltechn. Anzeiger 1895, 31, 553; Diese Zeitschr. II, 137. — [84]) D. R. P. 79258. — [85]) D. R. P. 82454; Diese Zeitschr. II, 68. — [86]) Diese Zeitschr. II, 98 u. 101. — [87]) D. R. P. 82352; Diese Zeitschr. II, 142. — — [88]) Norw. P. 3743. — [88a]) D. R. P. 83857. — [88b]) Diese Zeitschr. II, 62. — [89]) D. R. P. 79237; Diese Zeitschr. II, 22. — [90]) D. R. P. 81893; Diese Zeitschr. II, 184. — [91]) D. R. P. 82390.

[92]) D. R. P. 81792; Diese Zeitschr. II, 137. — [93]) D. R. P. 82164; Diese Zeitschr. II, 165; Zeitschr. f. Elchem. II, 350. — [94]) D. R. P. 82611. — [95]) Compt. rend. 118, 588; Diese Zeitschr. I, 251. — [96]) Eng. and Min. Journ. 1895, 60, 271. — [96a]) U. S. A. P. 545328; — [96b]) U. S. A. P. 546364. — [97]) D. R. P. 79764; Diese Zeitschr. II, 67. — [98]) D. R. P. 81648; Diese Zeitschr. II, 117.

Verdichten der Metallniederschläge mittels Walzenkathoden, sowie die Kathodeneinrichtung von Bridgman[99]) zur Darstellung von Riemscheiben, Schalen u. s. w. werden, da sie sich speziell auf die Einrichtung der Kathoden beziehen, in dem demnächst erscheinenden Aufsatze „Neuerungen an Elektroden" noch Erwähnung finden. Das Gleiche gilt von der Behandlung, welcher Endruweit[100]) die zur Herstellung dünner Metallblätter zu benutzenden Kathoden unterwirft. Nach Coehn und Lenz[100a]) lässt sich aus Kupferchlorürlösung Kupfer bequem ohne Anwendung eines Diaphragmas erhalten, wenn man die Kupferchlorürlösung langsam von oben nach unten durch ein hohes Gefäss fliessen lässt, in welches die Kupferkathode nur bis zur Mitte, die Kohlenanode aber bis fast auf den Boden des Gefässes eintaucht. — Hicks und O'Shea[101]) ermittelten die Bedingungen zur Gewinnung chemisch reinen Eisens. Um Chrom, Mangan oder deren Legierungen frei von Kohlenstoff zu erhalten, elektrolysirt Krupp[102]) die Haloïde dieser Metalle oder deren Alkalidoppelsalze unter Benutzung kohlenstoffhaltigen Metalle als Anoden. — Um bei der Gerinnung von Nickel aus Nickelstein oder eisenhaltigem Metall in Lösung gegangenen Ferrosalze zu entfernen, führt Münzing[103]) die mit Nickeloxydul gesättigten Laugen durch die Anodenräume einer mit unlöslichen Anoden versehenen zweiten Reihe von Elektrolysirzellen, deren Kathoden sich in reiner Nickelsalzlösung befinden. Die Ferroverbindungen werden dabei zu Ferriverbindungen oxydiert, welche sich abscheiden. Die Laugen werden dann filtriert, neutralisiert und wieder den Bädern mit den löslichen Anoden zugeführt. Der gleiche Prozess gilt auch für die Gewinnung von Kobalt. Zur Verarbeitung nickel- und kobalthaltiger Silikate verschmilzt Höpfner[104]) dieselben mit Kupferstein, laugt die zerkleinerte Schmelze nach seinem Kupferchloridverfahren aus und fällt das Nickel und Kobalt elektrolytisch aus der Lösung unter Regenerierung der Kupferchloridlauge. — Die Schwierigkeiten, welche sich der elektrolytischen Verarbeitung von Zinkerzen und der Gewinnung reinen Zinks bisher entgegenstellten, haben dieses Gebiet in den Vordergrund des Interesses gerückt und dementsprechend im vergangenen Jahre zahlreiche hierauf bezügliche Vorschläge an die Öffentlichkeit gefördert. Der Wert derselben erscheint allerdings zum Teil ziemlich zweifelhaft. Um das Metall nicht schwammig, sondern in kompaktem Zustande zu erhalten, will Lindemann[105]) die Zinklösungen in Gegenwart von darin suspendiert erhaltenem Schwefelzink elektrolysieren; Siemens und Halske[106]) suchen das Gleiche durch eine starke, durch Einblasen von Luft erzielte Bewegung des Elektrolyten zu erreichen. — Mylius und Fromm[107]) stellten die Bedingungen zur Darstellung von chemisch reinem Zink fest. Auf nassem Wege kann dies nur unter Zuhilfenahme der Elektrolyse, und zwar von basischen Sulfatlösungen erreicht werden. Nach Choate[108]) sollen unreine Zinklösungen zunächst elektrolytisch von den verunreinigenden Metallen befreit werden. Zur Neutralisation der frei werdenden Säure wird reiner gerösteter Zinkrauch zugesetzt. — Um galmeiartige Erze in die zur Elektrolyse notwendige lösliche Form überzuführen, erhitzt Höpfner[109]) sie unter Druck mit Chlorcalciumlösung, wobei das Zink als Chlorid in Lösung geht. Ashcroft[109a]) zieht zur Verarbeitung bleihaltiger Erze diese nach oxydirendem Rösten mit Eisenchloridlösung aus, wobei Eisenoxydhydrat zurückbleibt und Zinkchlorid in Lösung geht. Das Blei wird durch das Zinksulfat oder durch zugesetztes Alkalisulfat als Bleisulfat zurückgehalten. Die Zinklösung wird nun zuerst an eisernen und dann an unlöslichen (Kohle-) Anoden vorbeigeführt, wobei unter Zinkabscheidung zuerst Ferrochlorid gebildet und dann weiter zu Ferrichlorid oxydiert wird, welches wieder zum Auslaugen Verwendung findet. — Der interessanteste Vorschlag auf dem Gebiete der Zink- und Bleigewinnung geht von Lorenz[110]) aus, welcher die elektrolytische Zinkgewinnung besonders aus silber- und bleihaltigen Erzen auf eine ganz eigenartige Weise, nämlich durch Elektrolyse der geschmolzenen Chloride, anstrebt. Die gerösteten Erze werden hierzu entweder, wenn sie wenig Blei und Silber enthalten, direkt mit Salzsäure ausgelaugt (wobei Blei- und Silberchlorid mit in Lösung gehen), oder sie werden mit verdünnter Essigsäure ausgezogen, und dann die Acetate durch Salzsäure in die Chloride übergeführt. Diese werden zur Trockne gebracht, in einem geeigneten Ofen geschmolzen und dann bei einer zwischen 450° und 700° liegenden Temperatur mittels Kohleelektroden fraktioniert elektrolysiert. Es scheiden sich dabei zunächst neben Zink alles Blei und Silber als geschmolzene Legierungen ab, welche abgestochen werden.

Aus dem zurückbleibenden, nun reinen Chlorzink erhält man das Zink völlig rein in geschmolzenem Zustande. Die notwendige Stromspannung ist erheblich geringer als bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen, nämlich nur 0,9 Volt. Die Anwesenheit von Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlornatrium u. s. w. stört nicht. Um das geschmolzene abgeschiedene Metall vor der Einwirkung des Chlors zu schützen, werden die Kathoden fast am Boden des Gefässes, die Anoden nahe unter der Oberfläche der Schmelze angebracht. Das bei der Elektrolyse frei werdende Chlor wird durch Überleiten mit Wasserdampf über glühenden Coks in Salzsäure zurückverwandelt[111]). — Die noch zu überwindenden Mängel des obigen Verfahrens liegen in der Schwierigkeit der Beschaffung eines gegen die geschmolzenen Chloride indifferenten Ofenmaterials. — Nach Lorenz enthält übrigens jedes Chlorzink, auch nach längerem

[99]) Zeitschr. f. Elchem. II, 47. — [100]) D. R. P. 82664; Diese Zeitschr. II, 166. — [100a]) Zeitschr. f. Elchem. II, 25. — [101]) Electrician 1895, 35, 843. — [102]) D. R. P. 81225. — [103]) D. R. P. 81888. — [104]) Engl. P. 11307 (1894). [105]) D. R. P. 81640; Diese Zeitschr. II, 116. — [106]) Engl. P. 13434 (1895). — [107]) Berl. Ber. 1895, 1563; Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895, X, 144; Diese Zeitschr. II, 163.

[108]) D. R. P. 80032; Diese Zeitschr. II, 43. — [109]) Engl. P. 11724 (1894). — [109a]) U. S. A. P. 546873. — [110]) D. R. P. 82125; Zeitschr. f. Elchem. II, 220 und 318 ff; Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895, 10, 78. — [111]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895, 10, 74. —

Schmelzen, noch Wasser, welches ihm erst durch die Einwirkung des elektrischen Stromes völlig entzogen werden kann. —

In der Industrie des Aluminiums hat auch das Jahr 1895 zahlreiche Vorschläge gezeitigt. Die Produktion von Aluminium nach den alten Verfahren hat besonders in Amerika eine gewaltige Steigerung erfahren, hauptsächlich durch die Inbetriebsetzung der grossartigen, durch die Kraft des Niagara-Falls getriebenen Werke der Pittsburgh Reduktion Company. Weitere Aluminiumfabriken werden in Odde (Norwegen) und am Foyers-Fall beim Ness-See in Schottland erbaut, sodass eine weitere Verbilligung des Metalls in Aussicht steht.

Jännigen[111a]) stellt durch Erhitzen von Thonerde (oder Magnesia) mit Alkalicarbonaten in einer Schwefelkohlenstoffatmosphäre in einem besonders dazu konstruierten Apparate die Doppelsulfide des Aluminiums (bezw. Magnesiums) und der Alkalien her und zerlegt diese dann durch Elektrolyse. — Von den sonstigen neuen Verfahren mögen noch die von Roger[112]) und von Gooch und Waldo[113]) erwähnt werden. Der Erstere will Natriumaluminatlösung unter Anwendung von Quecksilberkathoden elektrolysieren und das gewonnene Amalgam durch Destillation vom Quecksilber befreien. — Die Letzteren elektrolysieren ein geschmolzenes Gemisch von Aluminiumchlorid mit Alkali- oder Erdalkalichloriden und führen während der Elektrolyse Wasserstoff, Wasserdampf oder wasserhaltige Salze, z. B. krystallisiertes Aluminiumchlorid in die Schmelze ein, um die schädliche Wirkung des Chlors durch Überführung desselben in Chlorwasserstoff zu vermindern.

Interessante Notizen über die nordamerikanische Aluminiumindustrie veröffentlichten von Hahn[114]) und Kroupa[115]). —

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Eine tragbare Clark-Zelle. Henry S. Carhart. (The Electrical World 1895. 14. 370.)

Die als gesetzlicher Massstab durch Kongress-Beschluss angenommene Form der Clark-Zelle ist die modifizierte H-Form, angegeben von Dr. Kahle-Berlin. Diese Form ist der vom englischen Komitee angenommenen vorzuziehen, da sie keine fremden Bestandteile, wie Kork, enthält und da eine gesättigte Zinkvitriollösung immer in Berührung mit dem Zinkamalgam sich befindet. In der englischen

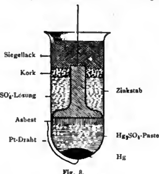


Fig. 8.

Prüfungszelle taucht der Zinkstab in die Lösung und sein oberer Teil befindet sich oft in einer weniger dichten Lösung, als das untere Ende. Dass dem so ist, hat Verf. dadurch nachgewiesen, dass er solche Zellen lange Zeiträume hindurch stehen liess und in jedem Falle setzte sich Zink vom oberen Teile des Stabes am unteren als Ring oder Verdickung wieder ab. Verf. hat nun die Prüfungszelle in einer Form abgeändert, wodurch sie tragbar wird, und wodurch obiger Übelstand vermieden wird. Die Materialien entsprechen genau den gesetzlichen Anforderungen. Obenstehende Abbildung stellt die Zelle dar. Das Zink ist mit einem Fusse gegossen, welcher zu dem Gefässe passt und dieser Fuss hält den gereinigten Asbest nieder, so dass dadurch eine Platzveränderung des Quecksilbers, sowie des Quecksilbersulfates während des Transportes vermieden wird. Es kommt nur ein dünnes Stückchen Kork zur Anwendung und dieses ist besonders zugerichtet und endlich in Paraffin gekocht. Der Unterschied zwischen der transportablen und der durch die Abbildung dargestellten Zelle ist der, dass der Zinkstab niedergedreht wird, so dass der Fuss als flache Platte bleibt. Der Stab wird dann mit einem Glasrohr bedeckt, welches mit nichtleitendem Wachse an ihm befestigt ist. Kleine Krystalle von Zinkvitriol werden mit dem Quecksilbersalz gemischt und auf die Zinkplatte gegeben. Infolgedessen ist das Zink nur am Boden der Lösung und in Gegenwart der Krystalle mit der Flüssigkeit in Berührung.

Eine solche Zelle wurde mit einer nach den gesetzlichen Vorschriften hergestellten verglichen. Es ergaben sich folgende elektromotorische Kräfte:

Gesetzliche Form	9808 . 3
Tragbare Form	9808 . 6

Dieser kleine, kaum messbare Unterschied mag wohl geringen Temperaturdifferenzen zuzuschreiben sein. B.

Eine bemerkenswerte elektrolytische Erscheinung. C. J. Reed. (139. 283) Journal of the Franklin Institute.)

Die meisten als positive Elektroden bei der Elektrolyse benutzten Metalle werden entweder aufgelöst oder chemisch verändert; als negative Elektroden hingegen erleiden sie gewöhnlich keine Veränderung; sie werden selten durch die Wirkung des Stromes chemisch angegriffen und nie aufgelöst.

111a) D. R. P. 80944; Diese Zeitschr. II, 92.

112) D. R. P. 83109. — 113) D. R. P. 82148 u. 82355. — 114) Zeitschr. f. Eltechn. 1895, 17, 473; Diese Zeitschr. II, 163. — 115) Berg- u. Hüttenmänn. Jahrbch. 42, 4, 447; Diese Zeitschr. II, 20.

Verf. weist auf eine bemerkenswerte Ausnahme von dieser Regel hin.

Bei Versuchen über die oxydierende Wirkung verschiedener Elektrolyte auf Blei zeigte sich, dass dieses Metall unter gewissen Umständen sich gegen einige Elektrolyte in einer sehr eigentümlichen Weise verhält. Die notwendigen Bedingungen sind, grosse E. M. K. und grosse Stromdichte. Als ein Strom durch eine Lösung von Hydriumdinatriumphosphat zwischen dünnen Bleiblättern ging, wurde während des Versuches nichts Ungewöhnliches bemerkt. Diese Lösung hatte einen sehr hohen Widerstand, so dass sie von einem sehr schwachen Strom bei hoher E. M. K. durchlaufen wurde. Am Ende des Versuches wurde eine Elektrode, zufällig die negative, aus dem Bad gehoben, da kein Stromunterbrecher angebracht war. In dem Augenblick, wo der unterste Teil der Platte aus der Flüssigkeit gehoben wurde, bemerkte Verf., dass sich um den noch eingetauchten Teil der Platte eine dunkele, schwärzliche Wolke bildete, welche plötzlich in der Lösung entstand. Bei genauerer Untersuchung der „Wolke" zeigte sich, dass, wenn nur ein sehr kleiner Teil der negativen Platte dem Strom ausgesetzt wurde, bezw. die Platte nur ein wenig in die Flüssigkeit tauchte, eine starke, schwärzlich graue Wolke erschien, von der ständig der untere Teil in der Flüssigkeit niedersank, so dass diese schliesslich undurchsichtig wurde.

Die negative Bleielektrode wurde dabei an ihrem eingetauchten Teile rasch zerstört; die „Wolke" war also aus dem Blei entstanden. Die untergesunkene, auf einen Filter gesammelte Masse wurde mit Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet. Sie erschien jetzt wie ein Pulver, welches etwas dunkler als Blei war; in einem Mörser gerieben, nahm sie eine hellere, metallische Farbe an; an der Luft blieb sie unverändert. Wurde sie an der freien Luft bis zum Schmelzpunkt des Bleies erhitzt, so nahm sie plötzlich Sauerstoff auf, wobei sie unter Erglühen in gelbes Bleioxyd überging. In einer Glasröhre unter Abschluss der Luft erhitzt, schmolz sie zu einer kleinen Bleikugel zusammen. Sie hat sich innerhalb zweier Jahre nicht verändert. — Die Oberfläche der negativen Bleielektrode war nach Beendigung der Versuche unten zugespitzt und der eingetaucht gewesene Teil erschien wie poliertes Blei. So würde etwa eine positive Platte von Kupfer oder einem anderen löslichen Metall nach längerer Elektrolyse ausgesehen haben. Es wurden nun andere Elektrolyte angewandt und gefunden, dass ein Abfall von Bleipulver in folgenden Lösungen erzielt werden konnte:

Von Kalium: schwefelsaures und saures schwefelsaures, chlorsaures, essigsaures, kohlensaures, -sulfocyanid, -ferrocyanid, ferricyanid, -jodid, -bromid. — Von Natrium: orthophosphorsaures, anderthalb- und zweifachsaures, phosphorsaures, unterschwefligsaures, schwefligsaures, thioschwefelsaures, borsaures, -sulfid, -chlorid. Von Calcium: schwefelsaures und -chlorid (einigermassen). — Von Magnesium: schwefelsaures. — Von Ammonium: oxalsaures, -hydrat und -sulfid. — Von Strontium, Magnesium und Aluminium: sulfat. — Von Mangan: chlorid. Ferner in Phosphorsäure.

In folgenden Lösungen entstand kein Niederschlag. Von Barium: hydrat und -chlorid: von Strontium: salpetersaures und -chlorid; von Ammonium: kohlensaures, essigsaures, salpetersaures, -chlorid; von Kalium: dichromsaures und essigsaures; von Calcium: -hydrat; ferner in Schwefelsäure, Essigsäure, Oxalsäure.

Bei allen Metallsalzen, von denen das Metall bei der Elektrolyse abgeschieden wird, konnte der Niederschlag nicht erhalten werden. Ebenso wenig bei starken Säuren, die eine grosse Verwandtschaft zum Blei haben.

Ähnliche Versuche wurden mit Elektroden von Eisen, Zink, Kobalt, Nickel, Mangan, Magnesium, Aluminium, Kupfer, Kadmium, Silber, Gold, Platin, Wismut, Arsen, Antimon und Zinn angestellt. Von all diesen wurde nur Arsen als negative Elektrode in ähnlicher Weise, wie Blei angegriffen.

Verf. schliesst aus diesen Versuchen, dass bei der Elektrolyse durch Ströme von hoher Spannung und Dichte Produkte entstehen können, welche durchaus verschieden sind von den Produkten der gewöhnlichen Elektrolyse. S.

Neue Methode zur Messung des inneren Widerstands von Akkumulatoren. Grassi. (El. Rdsch. 1895. 23. 216 n. L'Elettricità.)

Diese Methode besteht aus einer Kombination des verbesserten Verfahrens von Mance und derjenigen von Hopkin und Mathiesen. Es bedeutet in Fig. 9 *A* einen Akkumulator vom inneren Widerstand *x*; *a*, *b*, *c* und *d* sind vier Widerstände, von denen der letzte (*d*) in hohem Grad induktiv ist; dabei gilt b . d = a . e. *G* ist ein Galvanometer und r (= $r_1 + r_2$) ein Normalwiderstand, *BC* ein geteilter Draht und *D* ein Schleifkontakt; man verändert die Lage von *D* so lange, bis das Galvanometer sowohl beim Schliessen als beim Öffnen des Tasters *S* auf Null bleibt. Dieses wiederholt man viermal, indem man nach der Reihe *F* an 1, 2, 3 und 4 legt und dabei jedesmal die Stelle ermittelt, wohin man *D* bringen muss, damit sowohl beim Öffnen und Schliessen von *S* das Galvanometer auf Null zeigt. Auf diese Art erhält man 4 Ablesungen *e*, *f*, *g* und *h* an *BC*, aus denen sich der Widerstand der Batterie nach der Gleichung

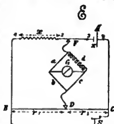


Fig. 9.

$$x = r \frac{h - g}{f - e}$$

berechnen lässt.

Die elektrische Verdichtung der Metallgüsse. Slawianow. (Zeitschr. f. Elektrotechn. Wien. 1895. 21. 582.)

Das Verfahren besteht darin, dass der obere Teil des in die Form gegossenen Metalles noch im flüssigen Zustande durch einen Voltabogen erwärmt wird, damit dieser Teil nicht abkühlt. Das Metall wird hierdurch in der Richtung von unten nach oben abgekühlt; die aus dem Metall entweichenden Gase werden leicht durch die flüssige Oberfläche austreten, wodurch die Bildung von leeren Räumen verhindert wird.

Die einzige Ursache der Undichte eines Stahlabgusses ist das vorzeitige Abkühlen seines oberen Teiles:

in vielen Giessereien wird deshalb die Oberfläche des Gusses mit glühenden Kohlen bedeckt — ein wegen der relativ niedrigen Temperatur der glühenden Kohlen ziemlich unzureichendes Mittel. Höbere Temperaturen liefern Generatorgase (Siemens-Martinöfen), die aber grossen Kosten- und Zeitaufwand bedingen, ferner Naphta, welche aber infolge einer Anreicherung des Stahles mit Kohlenstoff diesen in Gusseisen umwandeln oder zu hart machen würde. Leuchtgas, Wasserstoff u. s. w. sind sehr kostspielig.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass die Verdichtung von Stahlgüssen mit Hülfe irgend welcher Brennstoffe wohl möglich, doch nicht vollkommen entsprechend ist.

Das elektrische Verdichtungsverfahren und die Erfolge, die auf diesem Wege im grossen Massstabe in den kaiserlich russischen Perm'schen Kanonenfabriken Ende des vorigen und Anfang dieses Jahres erzielt wurden, sind folgende:

Die elektrische Verdichtung erfolgt mit Hülfe eines Voltabogens, mit den Elektroden: positiv — die Oberfläche des zu verdichtenden Gusses, negativ — ein Stahl- oder Kohlenstift *K* (Fig. 10). Dieser Stift ist ein Bestandteil einer besonderen Vorrichtung, befestigt auf einer runden Eisenplatte *L*. Diese Vorrichtung muss derart beschaffen sein, dass man den Stift *K*, behufs Bildung des Voltabogens heben und senken kann; die Platte *L*, welche sich mit der Vorrichtung bewegen muss — bei der Verschiebung des Voltabogens auf der Oberfläche des Abgusses — dient zur Vermeidung grosser Wärmeverluste.

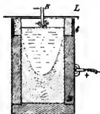


Fig. 10.

Auf den starken gusseisernen Zylinder *B* wird ein schwachwandiger Metallzylinder *b* aufgesetzt, der durch eine feuerfeste Masse geschützt ist, damit der vom Voltabogen geschmolzene Stahl nicht mit dem Metall in Berührung kommt. Der Voltabogen wird bei genügender Stromstärke die Oberfläche des Gusses im flüssigen Zustande erhalten, ohne die feuerfeste Masse *b* irgendwie zu beschädigen, solange man den Stift *K* damit nicht berührt.

Dieses Verfahren wurde vom Verf. schon 1891 entdeckt, praktisch aber erst Ende des vorigen Jahres verwertet, wo derselbe mittels einer Kohlenelektrode drei Tiegelstahlgüsse von 320 Pud[1]) und einen Martinstahlguss von 700 Pud verdichtet hat. Zur Verdichtung verwendete er den Strom einer Gleichstrom-Dynamomaschine mit 800 Ampère bei einer Spannung von 60—70 Volt, wobei die Arbeit so lange dauerte, bis die Stahlabkühlung die Oberfläche erreicht hatte. Bei den 230-Pud-Abgüssen dauerte es 2.5—3.5 Stunden (die Differenz hängt natürlich von der ursprünglichen Temperatur ab), den 700 Pud-Abguss zu verdichten dauerte 5 Stunden. Der Erfolg war nicht ganz zufriedenstellend, die Abgüsse waren zwar dicht, aber nicht bis zur Oberfläche, welche auch nicht vollkommen eben war; die Abgüsse hatten fast alle im Längsschnitte das Ansehen, wie es Fig. 11 zeigt: Der oberste Teil, etwa 8% bis 15% der ganzen Höhe war porös. Die Abrundungen *C C* entstanden dadurch, dass mit dem Verdichtungsverfahren erst 1/4 bis 1/2 Stunde nach dem Giessen begonnen wurde. Es gelang in weiterer Ausbildung dieses Verfahrens, eine ebene Oberfläche zu erzielen und einen nur 10 prozentigen porösen oberen Teil zu erreichen.


Fig. 11.

Verfasser stellt einen Vergleich zwischen den Kosten beim Abgiessen des Stahles mit und ohne elektrische Verdichtung an, behufs Ermittelung des ökonomischen Vorteiles; vorausgesetzt wird, dass die Verdichtungsresultate keine besseren als die bis heute sind, d. h. 10% des ganzen Abgusses sind porös und unbrauchbar.

A) Martinstahl. Nimmt man an, dass zwei Abgüsse gemacht werden zu je 100 Pud, und 1 Pud Martinstahl einen Rubel kostet. Wenn ein Abguss verdichtet, der andere nicht verdichtet ist, so erhält man vom letzteren 1/3 oder 33 Pud unbrauchbaren Stahl, im Werte von 40 Kopeken per Pud, d. h. 13 Rubel 20 Kopeken, und 67 Pud brauchbaren; aus dem verdichteten Abguss bekommen wir 10 Pud Ausschuss = 4 Rubel und 90 Pud brauchbaren Stahl. Das brauchbare Stück von 67 Pud, beim unverdichteten Stahl, kostet dann 86·8 Rubel (100—13·2) oder 1 Rubel 29 1/2 Kopeken per Pud. Der verdichtete Abguss giebt 90 Pud, die 96 Rubel kosten (100—4), d. h. 1 Pud davon kostet 1 Rubel 6 1/2 Kopeken. Zu diesen Kosten muss man jedoch 3—5 Kopeken per Pud für die Verdichtungsarbeiten und circa 5 Kopeken für die Amortisation der Verdichtungsanlage dazuschlagen; infolge dessen kommt der verdichtete Stahl auf 1 Rubel 16 1/2 Kopeken per Pud.

Somit ist der verdichtete Martinstahl um 13 Kopeken per Pud billiger als der nicht verdichtete.

B) Der Tiegelstahl kostet circa 4 Rubel per Pud, der unbrauchbare obere Teil auch 40 Kopeken per Pud; führt man die Berechnung wie früher durch, so findet man, dass der nicht verdichtete Stahl auf 5 Rubel 77 Kopeken per Pud des brauchbaren Metalls kommt, und der verdichtete auf 4 Rubel 50 Kopeken d. h. um 1 Rubel 27 Kopeken per Pud billiger.

Daraus folgt, dass die elektrische Verdichtung für Fabriken, welche jährlich hunderttausende Pud Stahl giessen, einen grossen ökonomischen Vorteil bietet.

Aber ausserdem kann man mittels der elektrischen Verdichtungsmethode die Leistungsfähigkeit der Fabrik heben, weil eine Möglichkeit geschaffen wird, 1 1/2 mal grössere Abgüsse zu machen. M. Kr.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Darstellung von chlorsauren Alkalien durch Elektrolyse. Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert und Co. in Nürnberg. D. R. P. 83536.

Alkalichlorid wird in Bädern ohne Diaphragmen bei erhöhter Temperatur elektrolysiert, wobei der Elektrolyt durch Zusatz von doppelkohlensauren Alkalien (1 bis 5 pCt) derartig alkalisch gehalten wird, dass die Alkalität an der Anode stets hauptsächlich von kohlensauren Alkalien herrührt. Hierdurch wird nicht nur das Auftreten der für die Anodenkohlen schädlichen freien Ätzalkalien vermieden, sondern es soll auch eine höhere Ausbeute an Chlorat erzielt werden. Die zuzusetzende Bikarbonatmenge ist so zu bemessen, dass sie ausreichend ist, die sofortige Bildung von Chlorat zu veranlassen und das schädliche Auftreten von Hypochlorit (das an der Kathode wieder zu Chlorid reduziert wurde) auf Spuren zu beschränken. Die durch Karbonat bedingte Alkalität des Elektrolyten kann auch durch beständige oder nur zeitweise Zufuhr von Kohlensäure oder organischen Verbindungen, die durch Oxydation an der Anode als Endprodukt Kohlensäure ergeben (z. B. Fettsäuren, Kohlenhydrate u. s. w.), erzeugt werden.

[1]) 1 Pud = 16 kg.

Verfahren zur Darstellung von Chlor durch Elektrolyse von Salzsäure. Dr. G. v. Knorre in Charlottenburg und Dr. Max Pückert in Berlin. D. R. P. 83565.

Bei der elektrolytischen Zersetzung von reiner Salzsäure erhält man an der Anode nur dann ein reines Chlorgas, wenn die Säure mehr als 23 pCt HCl enthält. Bei Anwendung von schwächerer Säure entsteht immer ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff.[1] Nach ausgeführten Versuchen sinkt die Ausbeute an Chlor bei abnehmender Konzentration immer mehr, so dass bei einem Gehalte der Salzsäure von ca. 7 pCt. HCl die Ausbeute nur noch einige 70 pCt der der Stromstärke entsprechenden Chlormenge beträgt. Bei einem Gehalte von 3 pCt HCl beträgt diese Stromausbeute nur noch ca. 50 pCt. Die elektrolytische Zersetzung einer solchen schwachen Salzsäure wird also nicht mehr lohnend sein. Ein Verfahren wäre infolge dessen von grösstem Werte, welches gestattet, auch schwache Salzsäure mit hoher Stromausbeute zu zersetzen.

Elektrolysiert man eine Chlornatriumlösung ohne Anwendung eines Diaphragmas, so wird in der Anodenflüssigkeit stets unterchlorigsaures Natrium gebildet und es entweicht nur ein Teil des primär gebildeten Chlors; befinden sich die Elektroden sehr nahe an einander, so wird fast alles Chlor zur Bildung von unterchlorigsaurem Salze verbraucht. Bei der Elektrolyse einer 16 proz. Chlornatriumlösung wurden z. B. zu Anfang nur 58 pCt und nach 20 Minuten nur noch 43 pCt der der Stromstärke entsprechenden Chlormenge frei.

Eine Chlorgewinnung durch Elektrolyse von Kochsalzlösung ohne Diaphragma erscheint also ebensowenig lohnend wie die Elektrolyse schwacher Salzsäure. Da nun selbst die schwächste Salzsäure unterchlorigsaure Salze unter Chlorentwickelung zersetzt, so lag es nahe, das Verhalten einer mit Chlornatriumlösung versetzten Salzsäure bei der Elektrolyse zu prüfen.

Löst man z. B. in 1 Liter 7 prozentiger Salzsäure 160 g Chlornatrium und elektrolysiert diese Flüssigkeit, so werden zunächst 98 pCt der theoretischen Chlormenge frei. Diese Ausbeute sank mit der Zeit auf 85 pCt. Als nun die Operation unterbrochen wurde, enthielt die Flüssigkeit nur noch Spuren freier Salzsäure. Wird der Prozess derart geleitet, dass die Flüssigkeit nach der Elektrolyse noch etwas freie Säure enthält, so bleibt die ursprünglich angewendete Menge Chlornatrium stets erhalten. Die Ausbeute an freiem Chlor ist eine ebenso hohe als bei der Elektrolyse konzentrierter Salzsäure. Die übrigbleibende schwachsaure Chlornatriumlösung würde im Grossbetriebe in die Salzsäurekondensation wieder zurückgeführt und nach Aufnahme neuer Salzsäure wieder elektrolysiert werden.

An Stelle des Chlornatriums können zu demselben Zwecke andere Metallchloride verwendet werden, deren Metalle unterchlorigsaure Salze bilden.

Die Versuche wurden in der Art ausgeführt, dass eine U-förmige Röhre mit der zu elektrolysierenden Flüssigkeit beschickt wurde und zwei in die Schenkel der Röhre eingeführte Kohlenstäbe als Elektroden dienten. Ein Diaphragma wurde nicht angewendet.

Das vorliegende Verfahren beruht demnach auf der intermediären Bildung von Hypochlorid und der Einwirkung von Salzsäure auf letzteres. Ein ideal wirkendes Diaphragma würde die Bildung von Hypochlorid und die damit verbundene höhere Ausbeute an Chlor verhindern, indessen würde der Prozess bei Anwendung eines unvollkommenen, durchlässigen Diaphragmas ebenfalls durchführbar sein.

In der englischen Patentschrift No. 2265/1862 ist die Elektrolyse von Salzsäure unter Zusatz von Eisenchlorid oder Kupferchlorid erwähnt. Indessen wird hierdurch vorliegendes Verfahren in keiner Weise berührt, denn

1. sollen diese Stoffe nur in dem Kathodenraum zugefügt werden, während bei vorliegendem Verfahren die geeigneten Chloride in der Gesamtmenge der zu elektrolysierenden Salzsäure gelöst sind, und

2. bilden die in der englischen Patentschrift erwähnten Zusätze keine Hypochlorite, so dass dieselben sicher nicht in obigem Sinne zur Erhöhung der Chlorausbeute beitragen, wie sich aus dem folgenden Versuche ergiebt: Eine schwache Salzsäure liefert ohne irgend welchen Zusatz bei der Elektrolyse ohne Anwendung eines Diaphragmas eine Chlorausbeute von 57 pCt, nachdem dieselbe Salzsäure mit Kupferchlorid versetzt war, lieferte sie nur noch 43 pCt Ausbeute.

Verfahren zur Herstellung haltbarer Elektroden für Sammler. Benno Danziger in Mannheim. D. R. P. 84186.

Die vorliegende Erfindung bezweckt, durch Verwendung von Kaliumsulfat im Elektrolyten die Träger der Masse bezw. Zu- bezw. Ableiter bei elektrischen Sammlern beliebiger Art mit einer gegen die zerstörenden Wirkungen des Elektrolyten schützenden Schicht feiner Krystalle von Kaliumsulfat und saurem Kaliumsulfat zu überziehen und dadurch die Haltbarkeit der Elektroden wesentlich zu verlängern.

Aus folgender Beschreibung ist ersichtlich, auf welche Weise dieser Zweck erreicht wird. Die Zu- bezw. Ableiter für den elektrischen Strom dienen in Form von Gittern, Kasten oder Rahmen verschiedenen Querschnittes oder als Platten mit glatten oder unebenen Oberflächen als Träger für die wirksame Masse. Bevor nun diese Zu- bezw. Ableiter mit der letzteren beschickt werden, müssen sie auf irgend eine Weise gegen den Elektrolyten geschützt sein, damit nicht durch ihre Zerstörung die Lebensdauer der Elektroden erheblich verkürzt wird. Um diesen Schutz der Zu- bezw. Ableiter zu erreichen, hat sich ein Niederschlag von Krystallen des normalen und sauren Kaliumsulfates am besten geeignet erwiesen, da diese Krystalle infolge ihrer grossen Härte, im Gegensatz zu z. B. Natriumsulfat, viel weniger das Bestreben haben, sich wieder aufzulösen.

In wechselnder Folge von negativen und positiven Platten werden in bekannter Weise die Gitter oder Träger in Gefässe eingebaut und metallisch verbunden. In diese Gefässe wird Schwefelsäure gegossen, welcher Kaliumsulfat zugesetzt ist, und so viel elektrischer Strom hindurchgeschickt, dass sich die Flüssigkeit erhitzt. Mit der steigenden Erwärmung des Elektrolyten wächst auch bis zur vollständigen Sättigung sein Lösungsvermögen für das Kaliumsulfat. Durch die Erwärmung wird ein Teil des Kaliumsulfats in saures Kaliumsulfat übergeführt, welches infolge der Elektrolyse in Form von rhombischen Pyramiden auf den Zu- bezw. Ableitern niedergeschlagen wird. Diese Krystalle haften um so fester, als zu gleicher Zeit durch die elektrolytische Arbeit des Stromes die Oberfläche der Zu- bezw. Ableiter aufgelockert wird und nun gewissermassen eine Verwachsung der Krystalle mit dem an seiner Oberfläche aufgelockerten Leiter eintritt.

Nachdem die Krystallschicht sich genügend verdichtet und verdickt hat, sind die Gitter oder Träger zur Beschickung mit wirksamer Masse bereit.

Die fertigen Elektroden werden nun während der Formierung von einem gleichartigen Bade umspült und derartig überladen, dass wiederum das Bad sich erhitzt und dadurch möglichst viel Kaliumsulfat gelöst wird. Wiederum wird infolge der Elektrolyse jedes Masseteilchen ebenfalls mit einer Krystallschicht umhüllt. Diese Durchsetzung mit Kaliumsulfatkrystallen bewirkt neben bedeutender Verminderung des inneren Widerstandes zugleich eine innige Berührung zwischen Masse und Leiter und die Härte der Krystalle erschwert auch das Abfallen der wirksamen Masse.

Im praktischen Gebrauch des Sammlers ist in dem Elektrolyten stets Kaliumsulfat im Überschuss vorhanden,

[1] Vergl. Bunsen, Pogg. Ann., Bd. 100, S. 64.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Wiedemann, Gustav, Die Lehre von der Elektricität. II. Auflage. 3. Band. Mit 320 eingedruckten Holzschnitten. Braunschweig, Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. 1895. Preis 28 M.

Wir haben bereits früher[1]) die ersten beiden Bände dieses Werkes, von welchem nun der dritte Band fertig vorliegt, besprochen. Derselbe stellt sich seinen beiden Vorgängern in jeder Hinsicht würdig an die Seite und wie in diesen, so sind auch hier alle Litteraturquellen mit seltener Vollständigkeit und in weitestem Umfange benutzt, so dass das Studium der Originale selbst für den Leser in den meisten Fällen entbehrlich wird, und das Werk zur eingehendsten Information über jedes Gebiet vollkommen genügt.

Die Wirkungen der elektrischen Ströme in die Ferne machen den Inhalt des vorliegenden Bandes aus, und es sind im ersten Abschnitte die Gesetze der Elektrodynamik und die auf Grund dieser Gesetze konstruierten Messinstrumente, sowie das Verhalten der elektrischen Ströme gegen die Erde ausführlich besprochen. Der zweite Abschnitt handelt vom Elektromagnetismus und es ist dieses umfangreiche Gebiet in fünf Kapiteln behandelt, von welchen besonders das zweite Kapitel (magnetische und elektromagnetische Messmethoden) das besondere Interesse der Fachgenossen erregen wird, da in demselben diese für jeden Elektrochemiker so wichtigen Gebiete ausführliche Darstellung finden, und die gebräuchlichsten Apparate eingehend beschrieben sind. Der dritte Abschnitt behandelt das magnetische Verhalten schwach magnetischer und diamagnetischer Körper und es sind hier u. a. auch die Beziehungen des Magnetismus zur chemischen Verwandtschaftskraft, sowie diejenigen zur Krystallisation, Kohäsion und Gravitation behandelt.

Als einen besonderen Vorzug des Werkes möchten wir den bezeichen, dass neben den theoretischen Erörterungen auch die praktischen Verhältnisse in weitgehendstem Masse berücksichtigt sind. So sind, um nur einige Beispiele anzuführen, die verschiedenen Formen der Magnete und Elektromagnete ausführlich beschrieben und abgebildet, sowie deren Verwendung in der Technik besprochen. Das Gleiche ist der Fall mit den mannigfachen Arten von Galvanometern, bei denen noch, wo es nötig ist, Durchschnittszeichnungen das Verständnis erleichtern. Dies ist für den Elektrochemiker um so wichtiger, als ja die genaue Kenntnis dieser Apparate für ihn unentbehrlich ist. Wir empfehlen das Werk allen unseren Fachgenossen aufs beste, dasselbe wird denselben in vielen Fällen ein wertvoller Ratgeber sein.

Vaschy, A., Théorie de l'Électricité. Exposé des phénomènes électriques et magnétiques fondé uniquement sur l'expérience et le raisonnement. Paris. 1894. Baudry et Cie, éditeurs. Preis 20 Franks.

Das Werk wird nicht verfehlen, in den weitesten Kreisen Interesse zu erregen, da der Verfasser von dem Prinzip ausgeht, dass sich die elektrischen Erscheinungen auf Grund der Gesetze der Mechanik und der übrigen Physik erklären lassen, so dass es nicht nöthig ist, für die Elektricität besondere hypothetische Verhältnisse, wie z. B. elektrische Fluida, anzunehmen. Den elektrischen und magnetischen Kräften kommen im Gegenteil dieselben Eigenschaften, wie den anderen Kräften zu.

Es ist hier nicht der Platz, die umfangreichen und geistreichen Ausführungen des Verfassers anzuerkennen oder zu widerlegen; jedenfalls aber zeigen dieselben von einem genauen und tiefen Durcharbeiten der Materie und es werden dieselben sicherlich zu mannigfachen neuen Forschungen anregen. Wir machen daher auf das Werk, welches sich auch durch eine prachtvolle Ausstattung auszeichnet, aufmerksam.

PATENT-ÜBERSICHT.

Deutsche Patente.

Anmeldungen.

(Deutscher Reichsanzeiger vom 18. November bis 12. Dezember 1895.)

Kl. 21. A. 4472. Schaltungsweise für Sammelbatterien mit Zusatzzellen und Hilfsmaschine. — Akkumulatoren-Fabrik, Aktiengesellschaft, Hagen i. W. — Vom 12. September 1895.

Kl. 21. D. 7059. Einbau der Platten in Sammlerzellen. — Fritz Dannert und Joh. Zacharias, Berlin, Spenerstr. 30. — Vom 8. August 1895.

Kl. 21. H. 16598. Vorrichtung zur periodischen Summierung der Ausschläge elektrischer Messinstrumente; Zusatz zum Patent No. 82994. — Hartmann und Braun, Bockenheim-Frankfurt a. M. — Vom 28. Oktober 1895.

Kl. 21. L. 9904. Verfahren zur Herstellung der wirksamen Masse für elektrische Sammler. — Richard Linde, Berlin N.W., Gerhardtstr. 7. — Vom 16. Oktober 1895.

Kl. 21. P. 7554. Aufhängevorrichtung für Klemmisolatoren und Ringisolatoren. — A. Peschel, Frankfurt a. M. — Vom 24. Juni 1895.

Kl. 21. W. 9747. Verfahren zur Herstellung von Elektroden für Akkumulatoren. — Marcel Wuillot, Brüssel. — Vom 30. Januar 1894.

Kl. 21. W. 10352. Verfahren zur Herstellung von Sammlerplatten. — Carl Hugo Weise, Pössneck. — Vom 27. September 1894.

Kl. 40. O. 2364. Amalgamierverfahren. — Emil Laurence Oppermann, London. — Vom 9. Oktober 1895.

Kl. 40. P. 7641. Elektrolyse von Zinksulfat. — Dr. Max Pückert, Berlin W., Tauenzienstr. 10. — Vom 17. August 1895.

Kl. 42. H. 15586. Polarisationsplatte. — Hans Heele, Berlin O., Grüner Weg 104. — Vom 10. Januar 1895.

Kl. 75. H. 15907. Elektrolytisches Diaphragma aus Hartgummifüls. — Dr. F. Heeren, Hannover, Uhlandstrasse 5. — Vom 26. März 1895.

Erteilungen.

Kl. 21. No. 84619. Vorrichtung zur Regelung des Standes der Flüssigkeit in galvanischen Elementen durch Druckluft. — E. A. Wunderlich, Ulm a. D. — Vom 8. August 1894 ab.

Kl. 21. No. 84715. Scheidewand für galvanische Elemente. — Dr. G. Laura, Turin. — Vom 28. Februar 1895 ab.

Kl. 21. No. 84810. Sammlerelektrode mit Entgasungseinrichtung. — F. Dannert und J. Zacharias, Berlin N.W., Spenerstr. 30. — Vom 14. März 1895 ab.

Kl. 21. No. 84843. Isolatorkopf mit Drahtbefestigungseinrichtung. — J. Carl, Worms a. Rh. — Vom 13. Januar 1895 ab.

Kl. 21. No. 84870. Elektrische Leitung mit Asbestisolierung. — Société Ostheimer Brothers, Paris. — Vom 26. Februar 1895 ab.

Kl. 21. No. 84925. Endelektrodenplatte für elektrische Sammelbatterien. — J. Langelaan, Köln a. Rh. — Vom 6. Juli 1895 ab.

[1]) Siehe diese Zeitschrift I. 157.

Kl. 48. No. 84834. Verfahren zur Herstellung gleichmässiger elektrolytischer Niederschläge. — E. Dumoulin, Paris. — Vom 9. April 1895 ab.

Versagungen.

Kl. 21. S. 7243. Galvanisches Element. — Vom 19. April 1893.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21. No. 47782. Sammlerplatte mit unvollständig umrahmten Füllungsfeldern. — Wilhelm Petschel, Berlin S.W., Willibald-Alexisstr. 25. — Vom 8. Oktober 1895. — P. 1857.

Kl. 21. No. 48040. Flüssigkeitsdicht abgeschlossenes galvanisches Element mit entfernbarer Anode. — W. Scheibe, Penzig, O.-L. — Vom 25. Oktober 1895. — Sch. 3835.

Kl. 21. No. 48889. Einbaukasten für Akkumulatorenzellen mit innerer Verkleidung, Fugenabdichtungen und Schleifkontakten. — Morics Engl u. Floris Wüste, Wien. — Vom 14. November 1895. — E. 1382.

Kl. 21. No. 48890. Aus einem oder mehreren übereinandergewickelten Blättern aus Celluloid oder anderem nichtleitenden Material gebildete und versteifte Akkumulatorenzelle mit zum Halten der Platten bestimmten Stützen und einem, mit versetzt zu einander angeordneten Löchern versehenen hohlen Deckel. — Morics Engl und Floris Wüste, Wien. — Vom 14. November 1895. — E. 1379.

Verlängerung der Schutzfrist.

Kl. 21. No. 9275. Akkumulator u. s. w. — F. Schönemann, München. — Vom 9. November 1892.

Ausländische Patente.

Amerika.

No. 548415. Trockenbatterie. — Frank M. Archer, New-York. — Vom 15. Dezember 1890.

No. 548750. Trockenbatterie. — John J. Todd, Tuscola. — Vom 6. Februar 1895.

No. 548777. Elektrode. — Edwin F. Davis, West-Caton. — Vom 10. Juni 1895.

No. 549023. Akkumulatorenplatte und Verfahren zur Vorbereitung derselben. — John J. Rooney, Brooklyn. — Vom 1. April 1895.

No. 549079. Akkumulatorenträger und -Platte und Verfahren zur Herstellung des Trägers. — John J. Rooney, Brooklyn. — Vom 22. Juli 1895.

England.

No. 17821. Neuerung an Akkumulatoren. — Frank King, London.

No. 17825. Porige Platte oder Elektrode. — William Henry Beck, London.

No. 17745. Elektrolytische Zelle. — Henry Harris Lake, London.

No. 18034. Neuerung in der Oxydierung von Blei und Bleilegierungen zur Herstellung von Akkumulatoren. — Henry Leitner, London.

No. 18036. Verfahren zur Herstellung von Elektroden für Primär-, Sekundär- und Trockenbatterien. — Henry Leitner und Emanuel Reicher, London.

No. 18038. Elektroden. — Henry Leitner und Emanuel Reicher, London.

No. 18226. Neuerung an Akkumulatoren. — Carl Fisker und Louis Bertram, London.

No. 18487. Neuerung in der elektrolytischen Herstellung von Eisenmengen, Chromeisen, Eisen-Aluminium, Eisennickel und anderen Eisenlegierungen. — Joseph Heilbing, London.

No. 18557. Neuerung an galvanischen Batterien und Akkumulatoren. — Joseph Baxeres Torres, London.

No. 18586. Neuerung an Akkumulatoren. — Richard Pearson, London.

No. 18692. Elektroden für Akkumulatoren. — Frederic Edward Everard, London.

No. 19056. Mittel und Apparate zur Prüfung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten, insbesondere Elektroden. — Charles Pollack, London.

Frankreich.

No. 225644. Elektrische Akkumulatoren; Zusatz zum Patent vom 14. November 1892. — Theryc und Oblasser, Paris. — Vom 28. Juni 1895.

No. 247690. Apparat zum Elektrolysieren von Alkalisalzen und anderen. — Störmer, Paris. — Vom 25. Mai 1895.

No. 247786. Kälteakkumulatoren und deren Anwendung. — Pages und Darhousse, Paris. — Vom 30. Mai 1895.

No. 247794. Verbesserung in der Herstellung von Batterien und elektrischen Akkumulatoren in unbeweglicher Flussigkeit. — Société E. Duckretet und L. Lejeune, Paris. — Vom 30. Mai 1895.

No. 247850. Neuerung an elektrischen Akkumulatoren. — Erenime. Paris. — Vom 1. Juni 1895.

No. 247990. Elektrische Batterien. — Sicard und Falle, Toulouse. — Vom 11. Juni 1895.

No. 248008. Elektrolytisches Verfahren zum Niederschlagen von Metallen und Metalllegierungen. — Jordis, Paris. — Vom 8. Juni 1895.

(Aufgestellt durch das Patent- und technische Bureau von C. Gronert in Berlin.)

S. Fischer, Verlag (technologische Abteilung), Berlin W. — Druck von Theodor Hofmann, Gera (Reuss)

Elektrochemische Zeitschrift.

Heft 11. 1896.

DIE DEPOLARISIERTEN ODER KONSTANTEN GALVANISCHEN ELEMENTE.

Von *Albrecht Heil.*

Ein kräftig wirkendes konstantes galvanisches Element finden wir in dem Bunsen'schen Zink-Kohle-Element.

Der Preis für die erzeugte Elektrizität ist bei demselben billiger, als bei den meisten anderen galvanischen Elementen und beträgt für eine Pferdekraftstunde noch nicht ganz 75 Pfg.[1]) Schade nur, dass die unangenehmen Dämpfe, welche die elektrische Wirkung des Elementes stets begleiten, nicht ganz zu beseitigen sind. Oppermanns[2]) Neukonstruktion ist wohl eine beachtenswerte Variation der Bunsen-Zelle, allein das Bunsen'sche Originalelement findet in der Praxis doch allgemeinere Anwendung.

Das Grove'sche Zink-Platin-Element stellt sich in der Anschaffung viel zu teuer und hat daher auch wenig Eingang gefunden.

Konstante Starkstrom-Elemente finden wir ferner in den Chromsäure-Elementen mit bewegter Flüssigkeit.

Eine grössere Bedeutung haben aber auch diese Elemente nicht erlangt. Nur wenn es darauf ankommt, für kürzere Dauer einen kräftigen Strom zu erzeugen, leisten die Chromsäure-Tauchbatterien gute Dienste.

Unter der grossen Zahl der konstanten galvanischen Elemente finden wir wirklich kaum ein Element, welches auch nur annähernd unseren Anforderungen entspräche. Die Queeksilbersalz-Elemente sind zu teuer und die Giftigkeit der Substanz ist noch weniger geeignet, diesen konstanten Elementen eine allgemeinere Verbreitung zu sichern.

Im Anderson'schen Element, bei welchem die Kohle in einer Lösung von Oxalsäure steht, die oxalsaures Chromoxyd enthält, findet eine wahre Materialverschwendung statt.

Eine grössere Bedeutung haben die Kupfervitriol-Elemente erlangt. In demselben wird eine Auflösung von Kupfervitriol als Oxydiermittel für den Wasserstoff benutzt und metallisches Kupfer gewonnen.

Die Kupfervitriol-Elemente erzeugen einen sehr konstanten Strom und finden in der Reichstelegraphie fast ausschliesslich Verwendung. Die elektromotorische Kraft dieser Elemente und die Stromstärke derselben ist bedeutend geringer, als bei den vorgenannten Elementen. Durch geeignete Konstruktion lassen sich aber auch Kupfervitriol-Elemente herstellen, welche eine grössere Stromstärke besitzen. So z. B. ist die Thomson'sche Trogbatterie für Beleuchtungszwecke zu verwenden.

Carrès Element mit einer Zelle aus Pergamentpapier erzeugt ebenfalls einen starken Strom.

Die Kupfervitriol-Elemente müssen, wenn sie betriebsfähig bleiben und ökonomisch arbeiten sollen, ununterbrochen thätig sein, da im offenen Zustande dieselben sich bald nutzlos zersetzen.

Alle bis jetzt genannten Elemente verzehren sich in der Ruhe, d. h., wenn der Strom auch nicht geschlossen ist. Ein ökonomischer Betrieb mit solchen Elementen ist aber ausgeschlossen. Sämtliche Säure-Elemente haben aus diesem Grunde für die Zukunft gar keine Aussicht, den erwähnten Uebelstand behoben zu sehen. Mögen dieselben beschaffen sein, wie sie wollen, stets wird die Säure fortwährend ihre zersetzende Wirkung auf das Zink ausüben.

Durch die Lalande'sche Idee, Kupferoxyd als Oxydationsmittel für den Wasserstoff zu verwenden, wurde ein neuer Weg angebahnt. Das Kupferoxyd, welches in diesem Element sehr leicht seinen Sauerstoff an den oxydierbaren Wasserstoff abgiebt, ist sehr geeignet, letzteren unschädlich zu machen.

Das neue sogenannte „Kupron-Element" ist nach diesem Prinzip konstruiert, erzeugt einen kräftigen konstanten Strom und hat dabei den grossen Vorteil, dass im offenen

[1]) Siehe diese Zeitschr. I. 210.
[2]) Siehe diese Zeitschr. I. 62.

Zustande fast keine Materialverzehrung stattfindet. Die elektromotorische Kraft ist bei demselben noch geringer, als bei den Kupfervitriol-Elementen und beträgt etwa 0,8 Volt. Wer die ziemlich hohen Anschaffungskosten bei diesen Elementen nicht scheut und kein Hinderniss in der gefährlichen Ätznatronlösung findet, wählt für eine kräftige konstante Stromquelle am besten die „Kupron-Elemente", welche sich durch Austrocknen der festen Kupferoxydplatten wieder regenerieren lassen, d. h. Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, welcher in dem Element den Wasserstoff oxydiert.

Das Leclanchè-Element älterer Form bestand aus einem Glasgefäss, welches einen Zinkstab und eine poröse Zelle enthielt. In letzterer befand sich die Kohlenelektrode, welche von kleinen Kohlenstückchen und Braunsteinkörnern umgeben war. Als Elektrolyt diente Salmiaklösung. Die guten Eigenschaften des Leclanchè-Elementes, welche hauptsächlich darin bestehen, dass in der Ruhe fast gar kein Verbrauch an Chemikalien stattfindet, dass ferner dasselbe eine hohe Spannung besitzt, von der Kälte wenig beeinflusst wird und bei der Zusammensetzung absolut ungefährlich ist, versprechen demselben eine grosse Zukunft.

Die Braunstein-Elemente sind bei sehr geringen Stromentnahmen konstant. Wird demselben aber ein stärkerer Strom entnommen, dann sinkt die elektromotorische Kraft und die Stromstärke gar bald.

Unschätzbar sind die Leclanchè-Elemente für die Haustelegraphie; wenn es aber darauf ankommt, einen kräftigen Strom, wenn auch nur für einige Minuten, zu gebrauchen, dann sind selbst die grössten und besten modernen Braunstein-Elemente sehr bald erschöpft, wenn dieselben einen stärkeren Strom zu leisten haben. Die Lichtstärke einer mit solchen Elementen betriebene Glühlampe sinkt schon nach wenigen Minuten oder gar Sekunden.

Bei den meisten im Handel befindlichen Elementen dieser Gattung sind aber auch die angewendeten Materialien nicht chemisch rein. So z. B. ist die Kohlenelektrode sehr oft eisenhaltig. Der Elektrolyt ist auch meistens nicht chemisch rein und mit grösseren oder kleineren Mengen Metalllösungen versetzt, welche sich auf der Kohle in fester Form ansetzen und dadurch die Wirksamkeit der Elemente in der Ruhe selbst herabdrücken, durch Lokalstrombildung. Ein gutes konstantes Element muss aber vor allen Dingen chemische Reinheit und höchste Leitungsfähigkeit sämtlicher Materialien aufweisen. Das Depolarisationsmittel muss in genügender Menge vorhanden sein und in nächster Nähe der Ableitungselektrode liegen.

Je grösser die Oberfläche der Ableitungselektrode ist, desto mehr verteilt sich der Wasserstoff auf derselben, und je leichter das Oxydationsmittel Sauerstoff abzugeben im Stande ist, um so schneller und gründlicher wird der Wasserstoff oxydiert.

In dem alten Leclanchè-Element wurde Braunstein in Körnerform angewendet. Derselbe war mit zerkleinerter Kohle vermischt und umgab den Kohlenstab. Nur schwache Ströme von kürzerer Dauer erhielt man mit diesem Element. Einen stärkeren Strom von längerer Dauer erhält man von den neueren Braunstein-Elementen mit gemahlenem Braunstein und Graphit, weil bei dieser Mischung die Oberfläche bedeutend mehr vergrössert ist, als bei den alten Elementen. Je feiner beide Materialien zerkleinert sind und mit einander vermengt werden, um so grösser ist die Leitungsfähigkeit dann in den Elementen. Je höher die Leitungsfähigkeit dieser Substanzen und des Elektrolytes ist, um so grösser ist auch die Stromstärke. Die Leitungsfähigkeit der Kohle — Braunsteinmischung nimmt aber bei dem Gebrauch der Elemente ab, der innere Widerstand derselben vergrössert sich, und der Braunstein ist zuletzt nicht mehr im Stande, Sauerstoff in genügender Menge abzugeben. Die Leistungsfähigkeit der Elemente wird somit geringer, trotzdem immer noch Sauerstoff im Braunstein enthalten ist. Die Erklärung dieser Erscheinung ist darin zu suchen, dass der Braunstein mit zunehmender Sauerstoffabgabe ein schlechter Elektrizitätsleiter wird. Ferner bildet sich zwischen Kohle und Braunstein Wasser, welches an dieser Stelle eingeschlossen ist und nur langsam mit der Lösung sich vermischen kann. Reines Wasser ist aber ein schlechter Elektrizitätsleiter und so kommt es, dass das Element bald nicht mehr seine anfängliche Kraft entwickelt. Diesen Übelständen kann aber abgeholfen werden, wenn man dafür sorgen kann, dass der Braunstein seine anfängliche elektrische Leitungsfähigkeit behält, oder doch nur wenig ändert und dass das in der Kohle-Braunsteinmischung sich bildende Wasser gleichzeitig durch eine geeignete Verbindung besser elektrisch leitend gemacht wird. Sind diese Bedingungen erfüllt und bietet die Ableitungselektrode eine genügend grosse Oberfläche dem verbundenen Wasserstoff, dann ist dem Element eine grössere Strommenge längere Zeit konstant zu entnehmen.

Es ist mir gelungen, in dieser Beziehung bedeutende Fortschritte zu machen und habe ich nach diesem Prinzip ein Element kon-

struiert, welches thatsächlich eine ganz hervorragende Leistung aufweist. Ein Element von nur 15 cm Höhe und 10 cm Durchmesser ist im Stande, mehrere Stunden lang ununterbrochen einen Strom von 1,5 Volt und ca. 1 Ampère abzugeben. Allerdings sind bei dem Element nur chemisch reine Materialien gewählt.

Bis jetzt haben sich in der Praxis nur Elemente mit einer Flüssigkeit bewährt. Zink und Kohle sind hauptsächlich deshalb als Elektroden gewählt worden, weil dieselben billig zu haben sind und eine hohe elektromotorische Kraft entwickeln.

Zink wird in absehbarer Zeit kaum durch andere Metalle in galvanischen Elementen ersetzt werden, wohl aber giebt es ausser der Kohle andere Körper, welche als Ableitungselektrode vorzüglich brauchbar sind und den bei Stromschluss frei werdenden Wasserstoff gründlich oxydieren.

Ich behalte mir vor, auf solche Substanzen in einem späteren Aufsatz näher einzugehen.

Im Jahre 1892 setzte ich ein Braunsteinelement zusammen, bei welchem die verschiedenen Bestandteile genau so verwendet wurden, wie bei dem alten Leclanchè-Element. Nur die poröse Zelle war durch ein Säckchen und der Zinkstab durch einen Zinkzylinder ersetzt, um den inneren Widerstand des Elementes geringer zu gestalten. Die Höhe des Glases betrug 25 cm und der Durchmesser desselben 12 cm. Das Kohlenprisma (26 × 5 × 3 cm) war vom besten Pyrolusit in Körnerform und von grob gepulvertem Koks umgeben. Als Elektrolyt diente Chlorammoniumlösung. Dieses Element entwickelte gleich nach der Zusammensetzung eine elektromotorische Kraft von 1,42 Volt und bei Kurzschluss eine Stromstärke von 5 Ampère. Mit diesen Eigenschaften des frisch zusammengesetzten Elementes war ich zufrieden. Als ich aber dem Element nur 1 Ampère Strom für wenige Sekunden entnehmen wollte, machte ich die Erfahrung, dass der Strom sofort herunterging. Zwar erholte sich das Element sehr schnell wieder, aber an eine konstante Stromabgabe während weniger Sekunden war gar nicht zu denken. Trotzdem ich das Element nur wenig gebrauchte, nahm der Strom schon nach 3 Monaten erheblich ab und nach einem Jahre schon sank die elektromotorische Kraft von 1,42 Volt auf 1,2 Volt. Die Stromstärke war von 5 Ampère auf 2 Ampère herabgegangen. Ein ähnliches Verhalten zeigen übrigens auch alle im Handel befindlichen Elemente dieser Art und sehr oft sind die Resultate derselben noch bedeutend geringer, als diejenigen des eben angeführten Elementes. —

Im Juni des vorvergangenen Jahres setzte ich mehrere Trockenelemente zusammen, welche auch der Braunsteingruppe angehörten, jedoch eine andere, eigenartige Zusammenstellung hatten. Die Grösse des Zinkbechers dieser Elemente betrug nur 8 cm und der Durchmesser 3 cm. Die Elemente erzeugten eine elektromotorische Kraft von 1,63 Volt und eine Stromstärke von 3 Ampère (bei Kurzschluss). Diesen kleinen Elementchen konnte ich konstant während der Zeitdauer von 5 Minuten einen Strom von 1 Ampère entnehmen. Zwar sank dabei die elektromotorische Kraft um ungefähr 0,25 Volt, erhob sich aber schon nach kurzer Zeit der Ruhe wieder auf 1,5 Volt. Im Ruhezustand gingen die Elemente mit der Zeit von 1,63 Volt auf 1,5 Volt herab. Die Stromstärke sank unbedeutend.

Bis heute, also nach nahezu einem Jahre, funktioniert mit einem so kleinen Element eine elektrische Glocke, welche mit dem Kontakt einer Thüre in Verbindung steht und täglich oft beansprucht wird. — Nun vergleiche man die Leistungen dieser kleinen Elemente mit denjenigen des grossen Elementes nach Leclanchè. —

Ich komme nun auf die Stoffe zurück, welche ausser der Kohle in Salzlösungen brauchbare und gute Ableitungselektroden bilden. Vorerst will ich jedoch der Beschreibung derselben einige Angaben vorausschicken, welche den Weg zeigen, der mich auf diese neuen Stoffe führte.

In einem Kupfergefäss schmolz ich eines Tags Schwefel. Dieser ging eine Verbindung mit dem Kupfer ein und ich erhielt unbeabsichtigt Schwefelkupfer. Die graue Schwefelkupferkruste löste ich vom Kupfergefässe ab und machte damit verschiedene Versuche. Zunächst erhitzte ich eine Partie Schwefelkupferstückchen und presste dieselben zu einem festen grösseren Stück zusammen. Als ich diese Masse auf ihr elektrisches Leitungsvermögen untersuchte, fand ich, dass man schon mit einem verhältnismässig schwachen Strom eine grosse Hitze und einen Flammenbogen erzeugen kann, wenn man den einen Pol einer galvanischen Batterie mit dem Schwefelkupfer verbindet und mit dem Ende des Kupferdrahtes, welcher mit dem anderen Pol in Verbindung steht, das Schwefelkupfer berührt. Das Kupferdrahtende wird von der aus dem Schwefelkupfer hervorbrechenden blaugrünen Flammenzunge oxydiert, geschmolzen und mit dem Schwefelkupfer vereinigt. —

Mit einer solchen Elektrode setzte ich in Verbindung mit Zink ein galvanisches Element

zusammen. Unter den verschiedenen Flüssigkeiten, welche ich als Elektrolyt dazu verwendete, fand ich Chlorammoniumlösung besonders geeignet.

Der Strom, den ein aus diesen Stoffen zusammengesetztes Element entwickelt, ist vollkommen konstant nnd hat eine ungewöhnlich grosse Ausdauer. So z. B. konnte ich mit einem Element, welches eine Schwefelkupferelektrode von der Grösse eines Fünfpfennigstückes besass, eine elektrische Glocke 4 Stunden lang ununterbrochen im Betriebe erhalten.

Nach vielen Versuchen gelang es mir, die Elektrode noch zu verbessern und derselben Eigenschaften zu geben, welche für die praktische Verwendung verlangt werden. Inwieweit mir dies gelungen ist, möge die nachfolgende kurzgefasste Patentbeschreibung, welche ich des Interesses wegen, das der Inhalt derselben bietet, hiermit veröffentliche, zeigen.

Der Titel derselben lautet: »Verfahren zur Herstellung kupferhaltiger Schwefelsilberelektroden für galvanische Elemente.« (D. R. P. No. 82013.)

Das neue Element besteht aus einem Glasgefäss, welches mit Chlorammoniumlösung angefüllt ist und als Kathode die auf nachstehend beschriebene Art erzeugte Schwefelsilberelektrode enthält. Die Anode besteht aus amalgamierten Zink.

Ein Stück Silberblech, welches mit Kupfer legiert ist, wird in erhitztem Zustand mit Schwefel bestrichen. Sobald der Schwefel schmilzt, bildet sich auf dem Silberblech ein dunkelgrauer Überzug. Durch weiteres Erhitzen lässt man den Schwefel abbrennen, mit dem Silber verbinden und bestreicht dann wieder die ganze Fläche des Metallbleches mit Schwefel, so dass derselbe in einer dünn fliessenden Schicht das Silberblech bedeckt. Wieder abgebrannt, bestreicht man nochmals und so lange fort das Blechstück, bis die Schwefelsilberschicht tief genug in das Blech eingedrungen ist, oder letzteres ganz in Schwefelsilber verwandelt hat.

Das so gewonnene Schwefelsilber-Kupfer wird nun geschmolzen und ein Silberstreifchen im glühenden Zustande an einem Ende eingeschmolzen. Ist das Silberblech noch nicht ganz in Schwefelsilber verwandelt, dann kann man den Kern desselben direkt als Ableitung benutzen und auf demselben das Schwefelsilber schmelzen. —

Die Elektrode ist nun so weit fertig und das aus derselben in Verbindung mit Zink und Chlorammoniumlösung gebildete Element hat folgende Eigenschaften.

Werden die Pole des Elementes zum ersten Male mit einander verbunden, dann ist fast kein Strom vorhanden. Die Stromentwickelung findet erst während des ersten Stromschlusses statt, erreicht bald eine gewisse Höhe, welche selbst bei der Einschaltung sehr geringer Widerstände eine verhältnismässig lange Zeit konstant bleibt. Die Spannung beträgt ungefähr 0,7 Volt. Die Kapazität ist bedeutend, da eine Schwefelsilberelektrode von 10 □cm Grösse und 2—3 mm Stärke eine Ampère-Stunde abzugeben imstande ist.

In der Ruhe verbraucht ein solches Element absolut nichts, wenn das Zink gut amalgamiert ist.

Bei der direkten Verwendung des Schwefelsilbers mit Kupferzusatz, als Kathode in galvanischen Elementen, erhält man jedoch einen bedeutend schwächeren Strom, als wenn man dasselbe vorher auf folgende Weise behandelt. Man taucht die Schwefelsilberelektrode in Chlorammoniumlösung und stellt eine amalgamierte Zinkplatte dazu. Beide Elektroden werden durch einen geeigneten Widerstand so lange mit einander verbunden, bis die Stromentwickelung nahezu aufhört. Hierbei bildet sich Schwefelwasserstoffgas, welches entweicht. Ferner überzieht sich die Kathode mit einem gelblichweissen, breiartigen Körper, welcher nach und nach auf den Boden des Elementes fällt und sich leicht entfernen lässt. Nun wird die Elektrode aus der Lösung herausgenommen, mit Wasser abgespült und getrocknet.

Wird die getrocknete Schwefelsilberelektrode jetzt zu der Zinkanode in die Lösung gebracht, dann erhält man ganz andere Wirkungen, als vor dieser Behandlung.

Die Spannung, welche vorher nur 0,7 Volt betrug, ist nun auf 1,1 Volt gestiegen und die Stromstärke auf das Sechsfache angewachsen. Bis zu der Erschöpfung des Elementes lässt sich jetzt demselben ein kräftiger konstanter Strom entnehmen. Danach die Schwefelsilberelektrode wieder getrocknet und in die Lösung gebracht, erhält man abermals einen gleichmässigen starken Strom.

Der elektrochemische Vorgang bei der Bereitung einer solchen Schwefelsilberelektrode ist folgender:

Der in dem Element während des Stromschlusses sich bildende Wasserstoff verbindet sich mit dem Schwefel des Schwefelsilbers und entweicht als Schwefelwasserstoffgas. Durch diesen Vorgang wird die Schwefelsilberelektrode überaus fein porös. Wird dieselbe dann getrocknet, so oxydiert das über und durch die ganze Elektrode fein verteilte Kupfer. Da ein Spannungsunterschied zwischen Schwefelsilber und Schwefelkupfer, oder oxydiertem Kupfer, kaum, oder gar nicht be-

steht und reines Schwefelsilber für sich allein, als Kathode verwendet, schon eine kleine elektrische Wirkung äussert, so wird dasselbe zu einem ganz vorzüglichen Träger des oxydierten Kupfers, Während der Stromerzeugung wird auf der Oberfläche und in den Poren des Schwefelsilbers metallisches Kupfer abgeschieden, welches bei dem nachherigen Trocknen wieder oxydiert und für die Stromentwickelung wirksam wird.

Es sei hier noch erwähnt, dass ein solches Element, mit einer Elektrizitätsquelle verbunden, eine starke elektrische Ladung in kürzester Zeit aufnimmt, die es einige Wochen bewahrt.

DIE RÖNTGEN'SCHEN X-STRAHLEN.

Herr Professor W. C. Röntgen in Würzburg hat im Dezember 1895 in den Sitzungsberichten der Physik.-mediz. Gesellschaft in Würzburg einige Beobachtungen über eine neue Strahlenart veröffentlicht, von welcher wir wegen der Wichtigkeit, die sie in mancher Hinsicht erlangen werden, hier Notiz nehmen.

Röntgen bedeckte eine stark evacuierte Röhre, in welcher bei der hindurch geleiteten Entladung eines Ruhmkorff'schen Induktoriums die Kathodenstrahlen deutlich auftreten, mit einem ziemlich eng anliegenden Mantel aus dünnem, schwarzem Karton; im vollständig verdunkelten Zimmer sah er dann einen in die Nähe gebrachten, mit Bariumplatincyanür angestrichenen Papierschirm bei jeder Entladung lebhaft fluoreszieren, gleichgültig, ob die angestrichene oder die andere Seite dem Entladungsapparat zugewendet war.

Ebenso, wie das Agens, welches die Erscheinung hervorbrachte, den Karton durchsetzte, ging es auch durch alle zwischen den Apparat und Schirm gebrachten Körper hindurch, allerdings in sehr verschiedenem Grade. Da die Kathodenstrahlen die Glasröhre nicht verlassen, — dieselben durchsetzen nach den Versuchen von Hertz und Lenard ja nur sehr dünne Schichten, z. B. Aluminiumhäutchen, — so handelt es sich hier um ein anderes Agens, welches die meisten Körper wesentlich besser durchdringt, als die Metalle, welche in einigermassen dicken Schichten die Erscheinung stark abschwächten. Während z. B. 2—3 cm dicke Bretter aus Tannenholz die Erscheinung, welche in 2 Meter Entfernung von dem Apparat noch deutlich auftrat, fasst unverändert liessen, entwarf eine 1,5 cm dicke Aluminiumschicht schon einen merklichen Schatten auf dem Schirm, und andere Metalle wiesen sich in noch dünneren Schichten schon stark hemmend; Blei zeigte sich schon bei 1,5 mm Dicke fast ganz undurchlässig. Bei allen Körpern nimmt übrigens die Durchlässigkeit mit zunehmender Dicke ab; im übrigen scheint dieselbe merklich von der Dichte beeinflusst zu werden.

Wegen der ganz regelmässigen Schattenbildung, welche auf dem fluoreszierenden Schirm entsteht, wenn man zwischen ihn und den Apparat mehr oder weniger durchlässige Körper bringt, spricht Herr Röntgen von Strahlen, welche er zum Unterschiede von anderen X-Strahlen nennt. Eine regelmässige Reflexion und Brechung zeigen die Strahlen nicht, sondern die Körper verhalten sich ihnen gegenüber ähnlich, wie die trüben Medien gegen die Lichtstrahlen. Von den Kathodenstrahlen zeigen sie noch den bemerkenswerten Unterschied, dass sie auch in einem starken magnetischen Felde keine Ablenkung erfahren.

Doch können sie von ihrem Wege abgelenkt werden, wenn man die Kathodenstrahlen in der Röhre des Entladungs-Apparates durch einen starken Magneten ablenkt. Überhaupt ist diejenige Stelle in der Röhrenwand, welche am stärksten fluoresziert, wo also die Kathodenstrahlen am stärksten auftreffen, welche ja das Fluoreszieren der Röhrenwand bewirken, der Ausgangspunkt der X-Strahlen, welche sich von dort nach allen Seiten ausbreiten. Die letzteren sind also sicher von den Kathodenstrahlen verschieden, von welchen sie jedoch da, wo sie auf die Röhrenwand treffen, hervorgebracht werden.

Wie die X-Strahlen das Bariumplatincyanür zum Fluoreszieren bringen, so wirken sie auch auf andere Substanzen, wie die phosphoreszierenden Calciumverbindungen, ferner auf Uranglas, gewöhnliches Glas, Steinsalz etc. Besonders wichtig ist die Thatsache, dass sie auch auf eine photographische Trockenplatte wirken, so dass man eine Reihe von Erscheinungen photographisch zu fixieren im Stande ist. Freilich ist es noch nicht entschieden, ob es sich hier um eine chemische Wirkung der X-Strahlen auf die Silbersalze der photographischen Platte handelt, oder ob sie in der Glasplatte oder der Gelatineschicht Fluoreszenslicht hervorrufen, von welchem die chemische Wirkung ausgeht. Wie dem auch sei, jedenfalls werden mit Hilfe dieser Strahlen Photographieen er-

zeugt, welche der Wissenschaft ganz neue Perspektiven eröffnen. Bringt man z. B. zwischen den Apparat und die Platte einen in einen Holzkasten verschlossenen metallischen Gewichtssatz, so lässt der Kasten die X-Strahlen so ungehindert durch, wie es ein Glaskasten mit den Lichtstrahlen thut; man kann daher die metallischen Gewichtsstücke, obwohl dieselben im Kasten verschlossen sind, photographieren. In ähnlicher Weise entstehen, wenn man z. B. die menschliche Hand in den Weg der X-Strahlen stellt, auf der Platte viel tiefere Schattenbilder der Knochen, als der anderen Teile, so dass das photographische Bild im wesentlichen ein Bild der im Innern liegenden Knochen ist. Mehrere derartige Photographieen, welche am 4. Januar d. J. in der Jubiläumssitzung der physikalischen Gesellschaft in Berlin ausgestellt waren, erregten das lebhafteste Interesse.

Wegen der geschilderten Wirkungen könnte man die X-Strahlen im ersten Augenblick vielleicht für ultraviolettes Licht halten. Da sie jedoch beim Durchgang durch die verschiedensten Körper keine merkliche Brechung erleiden und ebensowenig regelmässig reflektiert werden, so verhalten sie sich doch wesentlich anders, als die bisher bekannten ultraroten, sichtbaren und ultravioletten Strahlen. Dasselbe gilt auch von ihrer Absorption, welche, wenn auch nicht allein, so doch merklich von der Dichte der durchsetzten Körper abhängt. Herr Röntgen kann sich daher nicht entschliessen, die X-Strahlen als ultraviolettes Licht anzusehen; doch spricht er wegen der Verwandtschaft ihrer Wirkung mit der Lichtwirkung (Schattenbildung, Fluoreszens und chemische Wirkung, welch letztere freilich nur sekundär ist) die Vermutung aus, dass es sich bei diesen neuen Strahlen vielleicht um longitudinale Schwingungen handelt, welche Vermutung bisher wohl sehr wenig begründet erscheint.

ÜBER END-ELEKTRODEPLATTEN IN AKKUMULATOREN.

Von *J. Langelaan.*

Ein Beweis dafür, dass die Akkumulatoren noch nicht vollkommen sind, ist die Thatsache, dass es keine Akkumulatoren giebt, deren End-Elektrodeplatten dauernd den halben Wert einer mittleren Platte besitzen.

Dieser Fehler wird beseitigt durch Herstellung einer Endplatte, welche neben derselben Beschaffenheit auch die halbe Kapazität und Oberfläche besitzt.

Die Endplatten haben bis jetzt eine zweimal grössere Oberfläche, als sie haben müssten und hierdurch einen geringeren Widerstand. Durch unrichtige Endplatten werden die gegenüberstehenden Platten immer einseitig zu viel beansprucht, wodurch Krümmung und Zerstörung der letzteren eintritt.

Die Beseitigung dieses Übelstandes ist der Zweck meiner in Deutschland unter No. 84925 patentierten End-Elektrodenplatte.

Die Vorteile dieser Platte sind besonders noch die richtige Stromverteilung bei der Formation von positiven Platten, das geringere Gewicht und die bequemere Herstellung, weil eine extra Plattenform nicht notwendig ist. Bei Gitter oder Masse-Platten kann man eine richtige Endplatte nur auf die hierunter angegebenen Weise herstellen.

Werden in einem Element mehrere positive und negative Platten eingesetzt, so sehen wir, dass sich gegenüber einer positiven Platte an jeder Seite die Hälfte einer negativen Platte befindet. Die bis jetzt verwendeten End-Elektrodeplatten machen hierzu eine Ausnahme, weil dieselben bis jetzt, wenn auch nur die halbe Kapazität, nicht aber die halbe Oberfläche haben. Durch diese, im Verhältnis zu den übrigen Platten doppelte Oberfläche wird der Widerstand ein geringerer und hierdurch die Beanspruchung der gegenüber stehenden positiven Platte eine grössere und verursacht, dass diese positive Platte sich krummzieht. Siehe Skizze.

Die neue End-Elektrodenplatte ist nun so gestaltet, dass dieselbe im Verhältnis zu den

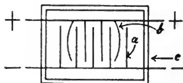


Fig. 1.

a = Endplatte mit doppelter Oberfläche

b = gekrümmte pos. Platte

c = Gefäss.

übrigen Platten den halben Wert in Bezug auf Beschaffenheit, Kapazität und Oberfläche besitzt.

Dieses wird erreicht dadurch, dass aus einer mittleren Platte soviel Masse herausgestossen wird, bis die Kapazität bis zur Hälfte gesunken ist, wobei gleichzeitig die Oberfläche annähernd bis zur Hälfte herabgemindert ist.

Der Patentanspruch für diese Platten lautet: End-Elektrodeplatten für elektrische Sammelbatterien, dadurch gekennzeichnet, dass durch teilweise Entfernung der wirksamen Masse, Kapazität und Oberfläche auf annähernd den halben Wert derjenigen der übrigen Platten der Batterie herabgemindert sind, zum Zweck, das Werfen der benachbarten Platten zu vermeiden.

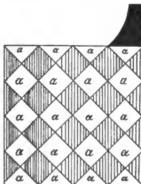


Fig. 2.
a = ausgestossene Masse.

ÜBER DIE EINRICHTUNG ELEKTROCHEMISCHER LABORATORIEN. [1]

Von *Dr. M. Krüger.*

(Fortsetzung.)

Zu bemerken wäre ferner noch, dass dieser Universalumschalter in gleich einfacher Weise für eine Reihe von Windungsflächen zu einem Instrument, oder für mehrere Instrumente eingerichtet werden kann, es ist dann nur notwendig, für jede Windungsfläche einen besonderen Widerstand einzulegen und soviel Reihen Messingklötze für jeden Platz anzubringen, als verschiedene Ersatzwiderstände vorhanden sind.

Wie ersichtlich, ist bei Verwendung einer solchen Einrichtung die Ausführung der Stromstärkemessung eine äusserst bequeme. Eines Nachteiles aber müssen wir noch erwähnen. Bei Umschaltung des Stromes auf das Ampèremeter und umgekehrt tritt nämlich eine momentane Unterbrechung des Stromes ein. Ist dies auch bei Verwendung von Elementen und Akkumulatoren nicht besonders von Belang, so kann es dagegen sehr verderblich wirken, wenn eine Dynamomaschine bei der Ausführung der Elektrolyse benützt wird. Aber auch für manche Elektrolysen ist eine, wenn auch nur kurze Unterbrechung nicht thunlich. Eine solche Umschaltung mit dem Universalumschalter kann nun geschehen, wenn man dafür sorgt, dass der Stromkreis zum Ampèremeter bereits geschlossen ist, bevor der andere unterbrochen wird, also z. B. durch einen weiteren Stöpsel, der für gewöhnlich nicht gebraucht wird. Derselbe wird, nachdem der Stöpsel bei *b*[2]) eingesetzt ist, zwischen *c* u. *N* eingeschaltet und erst dann der bei *a* entfernt. Umgekehrt wird beim Zurückschalten verfahren.

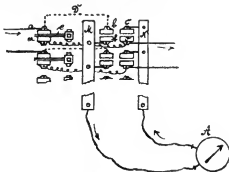


Fig. 4.

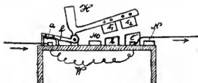


Fig. 3.

Da es nun leicht vorkommt, dass mit so viel Stöpseln unrichtig manövriert wird und dadurch ganz falsche Ablesungen entstehen, dürfte es angebracht erscheinen, eine zweckentsprechende Änderung des Klobukow'-

[1]) Vgl. die vorhergehenden Artikel. Diese Zeitschr. II. 73. 104. 129. 174. 207
[2]) Figur siehe Heft 9 S. 211.

schen Apparates vorzunehmen. Eine solche zeigen die Fig. 3—6. Die Konstruktion ist

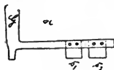


Fig. 5.



Fig. 6.

analog der des Klobukow'schen Apparates, nur werden an Stelle der Stöpsel Metallschneiden verwendet, die zwischen Backen eingeschlagen werden und so Stromverbindungen erzielen. Die beiden *a* Backen, von denen der eine mit der Stromzuleitung und weiters durch einen dicken Draht mit einem *b* verbunden ist, während der andere durch den Widerstand *W* (Ersatzwiderstand) mit einem *c* verbunden ist, sind für gewöhnlich durch eine an einem drehbaren Hebel befestigte Schneide in leitender Verbindung. Es geht dann der Strom durch den Widerstand *W* nach dem einen *c* und von hier aus zurück. Zur Umschaltung auf das Ampèremeter benützt man den in Fig. 5 u. 6 gezeichneten Hebel *H*, den man in ein an dem oben genannten Hebel an dessen Drehpunkt befindliches Loch einsteckt, wie es Fig. 3 andeutet. Der Hebel *H* trägt 2 von einander isolierte Metallschneiden s_1 u. s_2, die sich beim Niederdrücken vermittels des Griffes *G* in die entsprechenden *b* u. *c* einpressen, während der kurze Hebel in die Höhe geht und dadurch die beiden *a* ausser Verbindung setzt. Die Einrichtung ist nun so getroffen, dass die *b* u. *c* schon leitend verbunden sind, bevor bei *a* die Unterbrechung eintritt. Nun geht der Strom von dem einen *a* durch den dicken Draht zum einen *b*, von hier aus durch die Schneide s_1 zum andern *b* und zu der damit verbundenen Schiene *M*, durch die an die letztere angeschlossene Drahtleitung zum Ampèremeter und wieder zurück zur Schiene *N*, von hier aus nach dem damit verbundenen einen c_1 dann durch die Schneide s_2 über zum andern *c* und zurück zur Leitung. Durch Zurückdrücken des Hebels in die erste Stellung erfolgt momentan die Ausschaltung des Ampèremeters und zwar ebenfalls ohne Unterbrechung. Natürlich ist dieser Schaltehebel nur in einem Exemplar vorhanden, während für jeden Platz ein kurzer Hebel erfordert wird, der für gewöhnlich eingeschaltet ist. Durch diese Vorrichtung wird, wie leicht ersichtlich, jeder Missgriff ausgeschlossen und die Messung in kürzester Zeit erreicht.

Über den Ort, wo der Universalumschalter anzubringen ist, lässt sich so viel sagen, dass man mit Rücksicht auf die Leitungen denselben in möglichster Nähe des Schaltbrettes aufstellt, um an Draht zu sparen. Lieber macht man die eine Leitung zum Ampèremeter etwas länger. Diese Leitung muss natürlich mindestens den Querschnitt der Hauptleitungen besitzen, da auch sie von dem ganzen Strom durchflossen wird und überdies eine Erhöhung des Widerstandes vermieden werden muss, damit nicht auch der Ersatzwiderstand zu gross wird. Sonst tritt ein zu grosser Spannungsverlust durch die Leitung selbst ein, der zur Erhöhung der Primärspannung führt. Classen, der ein technisches Instrument zur Stromstärkemessung verwendet, besitzt z. B. schon im Ampèremeter einen Widerstand von 0,32 Ohm, wodurch natürlich, da derselbe Widerstand im Ersatzwiderstand vorhanden sein muss, schon bei 3 Amp. Stromstärke ein Spannungsverlust von 1 Volt entsteht.

Die Spannungsmessung, welche am besten mit einem feinen Instrument z. B. einem Siemens-Torsionsgalvanometer oder einem Weston-Voltmeter ausgeführt wird, erfordert keine so umständlichen Vorrichtungen. Das Voltmeter bekommt gleichfalls seinen Platz im Messzimmer. Zu demselben führt die Voltmesserleitung, welche in der Weise anzulegen ist, dass man sie mit all den für die Spannungsmessungl wichtigen Punkten des Stromkreises der Eektrolyse verbinden kann. Je nach dem Aufwand lässt sich die Stromableitung zur Voltmesserleitung einfacher oder kompendiöser gestalten.

Die einfachste Methode besteht darin, dass man am Schaltbrett einfache Steckklemmen anbringt, an welchen die Leitungen von den Punkten endigen, von denen ab die Spannungsmessung erfolgen soll. In diese Steckklemmen werden die Enden der Voltmesserleitung eingeführt und dadurch die Spannungsmessung ermöglicht. In Fig. 7 ist eine derartige Einrichtung angegeben. Die Steckklemmen *s* sind zur Abnahme der Messung an der Stromquelle auf den Stromzuführungsschienen des Schaltbretts *S* angebracht. Zur Abnahme der Spannungsmessung an der Elektrolyse dienen die am untern Ende des Schaltbrettes vorhandenen Klemmen, zu welchen z. B. für den Platz *I* von den Punkten *a* und *b* der Leitung Verbindungsdrähte gezogen sind. In der Figur bedeutet ferner *U* den Universalumschalter und *W* den Regulierwiderstand. Die Leitungsanlage für derartige

Zwecke ist im Übrigen ohne Weiteres verständlich. Wie ersichtlich wurden die Spann-

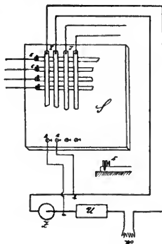


Fig. 7.

ungsmessdrähte von den Punkten *a* und *b* der Stromleitung abgezweigt. Wollte man diese Messdrähte direkt an den Klemmen der Elektrolyse abzweigen, so würde dies einen grossen Aufwand an Drahtmaterial und damit die Installation sehr unübersichtlicher Leitungen bedeuten. Man wird deshalb im Messzimmer selbst die Abzweigungen anbringen, wenn auch noch ein längeres Stück der Stromleitung bis zur Elektrolyse verbleibt. Es wird durch dasselbe allerdings, wenngleich der Widerstand ganz gering ist, eine nicht absolut genaue Spannungsmessung erzielt, indem die Resultate zu hoch ausfallen. Für gewöhnliche Arbeiten ist eine solche Abweichung nicht von Belang, sollen aber genaue Messungen ausgeführt werden, so lässt sich aus dem bekannten Widerstand dieses Stückes der Leitung und den verschiedenen Stromstärken eine Tabelle berechnen, welche die nötigen Korrektionen enthält.

Eine elegantere Methode der Abnahme der Spannung besteht darin, dass man von jenen Punkten, an denen die Spannungsdifferenz bestimmt werden soll, Leitungen zu einem Voltmeterumschalter führt, an dem sie fest angeschlossen bleiben.

Dieser Voltmeterumschalter vermittelt dann die Verbindung mit dem Voltmeter. In Fig. 8 und 9 ist eine einfache Konstruktion abgebildet. Auf einer runden Platte V. U. aus nichtleitendem Material, z. B. Holz, sind zwei Reihen Messingknöpfe angebracht und



Fig. 8.

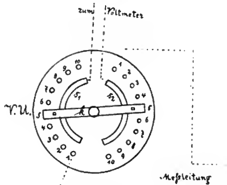


Fig. 9

zwei runde Messingschienen s_1 und s_2. Die Messingknöpfe, mit 1, 2, 3 etc. bezeichnet, stehen in Verbindung mit den betreffenden Punkten der einzelnen Stromkreise. Die Schienen s_1 und s_2 dagegen vermitteln die Verbindung zum Voltmeter. In der Mitte der Platte ist eine Kurbel *k* drehbar angebracht, die an ihrer untern der Platte zugekehrten Seite zwei von der Kurbel und von einander isolierte Blattfedern *f* trägt. Je eine Feder schleift gleichzeitig auf einer Reihe Messingknöpfe und der dazu gehörigen Schiene. Ist nun die Einrichtung so getroffen, wie es die Figur ersehen lässt, so sind bei einer bestimmten Stellung der Kurbel je zwei korrespondierende Punkte in Verbindung gebracht mit den Schienen s_1 und s_2 und dadurch aufs Voltmeter eingeschaltet.

Für eine grössere Anzahl von Anschlüssen an das Voltmeter wird man besser die in Fig. 10 und 11 skizzierte Form des Voltmeterumschalters wählen. Wie ersichtlich, sind hier die korrespondierenden Punkte p_1 und p_2 auf der gleichen Seite, ebenso sind auch die Messingschienen s_1 und s_2 auf einer Seite. Eine Kurbel *k* mit den Federn *f* schleift auf den Messingknöpfen und Schienen und vermittelt in einer bestimmten Lage die Verbindung eines bestimmten p_1 mit der Schiene s_1 und des dazu gehörigen p_2 mit der Schiene s_2. An s_1 und s_2 ist wieder das Voltmeter angeschlossen. Dieser Apparat erscheint besonders übersichtlich und kann eine ganze grosse Reihe von Anschlüssen aufnehmen. Für den Fall der Abnahme der Spannung

sowohl an der Stromquelle wie an der Elektrolyse wird man eine markantere Scheidung dadurch erzielen können, dass z. B. die rechte Seite des Apparates die Anschlüsse von den Elektrolysen, die linke Seite die von den

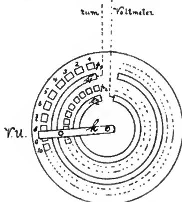


Fig. 10.



Fig. 11.

Stromquellen erhält. Bei einer geringeren Anzahl von Anschlüssen kann man auch an Stelle eines ganzen Kreises einen Halbkreis oder sonst einen Kreisausschnitt der Konstruktion zu Grunde legen.

Bei Verwendung des Siemens'schen Torsionsgalvanometers und noch mancher andern Voltmeter ist es notwendig, dass die Stromzuführung in der richtigen Weise geschieht, dass also der positive Zuleitungsdraht mit der positiven Klemme des Instrumentes verbunden wird. Führt man nun aber die Messung der Spannung unter Benützung von Steckklemmen aus, so kann es leicht vorkommen, dass man die Drähte verwechselt einschaltet, besonders wenn dieselben nicht entsprechend bezeichnet oder mit verschiedenfarbiger Umspinnung versehen sind. Um ein solches Falscheinschalten wieder gut machen zu können, ohne die einmal festgemachte Verbindung zu lösen und umzuändern, kann man einen Kommutator ganz in der Nähe des Instrumentes anbringen, wodurch nach Belieben die Stromrichtung geändert werden kann. Es lassen sich alle möglichen Kommutatoren für diesen Zweck verwenden; Figur 12—14 zeigen einen einfachen und bequemen Apparat. In einem Holzblock *K* ist eine Aushöhlung eingedreht, in die ein entsprechen-

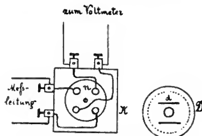


Fig. 12. Fig. 13.

der Deckel *D* passt. Am Grunde der Aushöhlung befinden sich 4 Quecksilbernäpfe *n*

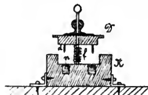


Fig. 14.

welche in der in Fig. 12 angedeuteten Weise mit den 4 Klemmen in Verbindung stehen. Der Deckel *D* trägt 2 ⊓förmige Kupferdrähte *d*, die durch denselben hindurchgehen und an seiner unteren Seite noch ein gutes Stück hervorsehen. Wird nun der Deckel so eingesetzt, dass die vier Drahtenden in die 4 Quecksilbernäpfe zu stehen kommen, so wird die Verbindung der Messleitung mit dem Voltmeter erzielt und zwar fliesst der Strom in bestimmter Weise. Seine Richtung aber wird sofort geändert, wenn der Deckel gehoben, um 90° gedreht und abermals eingesetzt wird.

Bei der Verwendung feinerer Instrumente, und nur solche sind zu empfehlen, muss für Schonung und richtige Behandlung Sorge getragen werden. Dazu gehört in erster Linie, dass man den Strom nur so lange das Instrument durchfliessen lässt, als zur Ausführung der Messung erforderlich ist. Dies wird am sichersten dadurch erreicht, dass man einen Ausschalter in die Messleitung bringt. Bei der Benutzung des Kommutators braucht man z. B. nur zwischen Deckel *D* und Klotz *K* eine Spiralfeder *f* anzubringen, die für gewöhnlich den Deckel gehoben hält, zur Messung aber niedergedrückt wird und nach dem Aufhören der Messung automatisch in Wirksamkeit tritt.

Ist zum Zweck der Voltmessung ein Voltmeterumschalter im Gebrauch, dann wird man, da die Leitungen unveränderlich an

denselben angeschlossen bleiben müssen, auch für ihren richtigen Anschluss sorgen, und die Einführung eines Kommutators ist dann nicht mehr nötig.

Als Ausschalter können dann hier die in Fig. 15 und 16 gebrachten Konstruktionen

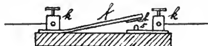


Fig. 15.

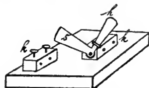


Fig. 16.

dienen. Der erstere Ausschalter arbeitet gleichfalls automatisch; durch Niederdrücken der mit einem Platinplättchen b versehenen starken Feder *f* auf den Platinstift *s* wird die Verbindung zwischen den Klemmen *k k* hergestellt und der Strom geschlossen, beim Aufhören des Druckes, also nach ausgeführter Messung unterbricht die Feder den Strom wieder selbstthätig. Der in Fig. 16 dargestellte Reibungsausschalter gestattet dagegen ohne weiteres die Einschaltung für beliebige Zeit und eignet sich in bestimmten Fällen ganz besonders.

In teilweise anderer Weise werden wir dagegen zu verfahren haben, wenn es sich um die Strommessungen in einem Laboratorium mit einer Hauptleitung handelt, von der aus erst an den Arbeitsplätzen die Verzweigung vorgenommen ist. Wie schon im allgemeinen Teil behandelt, haben wir es bei diesem System mit einem sehr ökonomischen zu thun, die Leitungsanlagen sind auf das geringste Mass beschränkt und äusserst übersichtlich. Aber auch der bei dem ersten System betonte Vorteil, mit nur einem Instrumentensatz an sämtlichen Plätzen die Messungen ausführen zu können, lässt sich hier durch eine Reihe von Vorrichtungen erreichen. (Fortsetzung folgt.)

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1895.

Von *Dr. H. Weyer.*

(Schluss.)

Bezüglich der Gewinnung der Edelmetalle war das vergangene Jahr ebenfalls reich an neuen Vorschlägen, von denen aber ebenso wie in der Aluminiumindustrie wohl nur wenigen eine erfolgreiche Einführung in die Praxis beschieden sein wird. Dieselben beziehen sich meist auf Verbesserungen des Amalgamationsverfahrens durch Zuhilfenahme der Elektrolyse. So lässt Bailey[116]) die Golderze unter Wasser zwischen Metallanoden und Quecksilberkathoden durchpassieren, Haycroft[117]) elektrolysiert auf ähnliche Weise den in kochender Kochsalzlösung suspendierten Erzschlamm; Eltonhead[118]) laugt die Erze mit Cyankaliumlösung aus und elektrolysiert die Lauge mit Bleianoden und Quecksilberkathoden; Keith[119]) benutzt zum Auslaugen sehr verdünnte, geringe Mengen eines Quecksilbersalzes enthaltende Cyankaliumlösung und erhält bei der Elektrolyse dieser Lauge mit amalgamierten Kupferkathoden ein plastisches Goldamalgam. Die Zinkanoden befinden sich dabei in Chlorammonlösung.

Clark[119a]) verbindet das Chlorierungsverfahren mit dem Amalgamierungsverfahren, indem er die Golderze mit Kochsalzlösung zwischen Kohleanoden und Quecksilberkathoden durchführt. — Die Auslaugekraft der Cyanidlösungen soll nach Sulmann und Teed[119b]) durch Zusatz eines freien Halogens (bezw. Cyanhaloïds), nach Kendall[119c]) durch den von Natriumsuperoxyd erhöht werden. Fraser[119d]) will auf eine sehr einfache Weise das Gold fällen, indem er die Goldlösung durch eine Volta'sche Säule passieren lässt, welche aus abwechselnden, durch Tuchplatten von einander getrennten Zinksieben und Schichten von Kohlengries aufgebaut ist. Das Gold soll dadurch völlig zurückgehalten werden. — Zur Verarbeitung der bei den Chlorationsprozessen gewonnenen Laugen, die ausser Gold meist noch Kupfer, Eisen u. s. w. enthalten, benutzt v. Siemens[120]) Ströme von geringer elektromotorischer Kraft, etwa von 1,4 bis 1,6 Volt und von 12 Ampère per □-Meter Elektrodenfläche, durch welche nur das Gold gefällt wird. — Gaze[121]) will zum Auslaugen Chlorbrom benutzen, welches er durch Elektrolyse von Chlornatrium-Bromnatriumlösung unter Anwendung von Diaphragmen erhält. Das Gold wird elektrolytisch gefällt, die Lauge durch Zugeben der im

116) U. S. A. P. 531296; 117) Eng. and Min. Journ. 1895, 59, 490; 118) Eltechn. Anz. 1895, 125; Diese Zeitschr. I, 249. — 119) Electrician, 1895, 34, 237; Berg- und Huttenmänn. Zeitschr. 1895, 34, 299; Diese Zeitschr. II, 164. — 119a) U. S. A. P. 544610.

119b) D. R. P. 83292. — 119c) Engl. P. 11797 (1894). — 119d) U. S. A. P. 543546. — 120) Engl. P. 11402 (1894). — 121) Eng. and Min. Journ. 1895, 59, 442.

Kathodenraum bei der Chlorbromdarstellung erzeugten Natronlauge zu Chlornatrium-Bromnatrium regeneriert. — Zur Gewinnung reinen Silbers aus güldischem hat Moebius[122]) sein Verfahren dadurch verbessert, dass er als Kathode ein endloses, über Rollen laufendes Silberblech benutzt. Die als Anoden dienenden Platten aus goldhaltigem Silber sind auf porösen Unterlagen z. B. aus Filtertuch, darüber angebracht. —

Das Verfahren von Bachimont[123]) zur Aufschliessung von Erzen, welche Arsen, Antimon und Zinn enthalten, durch Erhitzen mit Ferrochlorid im geschlossenen Gefäss, Destillieren, Fällen des Antimons und Arsens aus dem in Ferrochloridlösung aufgefangenen Destillate durch Eisen, und des Zinns durch Elektrolyse, wurde bereits früher in dieser Zeitschrift besprochen. —

b) Auf dem Gebiete der Galvanoplastik und Galvanostegie sind Neuerungen von besonders hervorragender Wichtigkeit nicht zu verzeichnen. Die galvanische Verkupferung hat man in Amerika herangezogen, um Schiffsrümpfe mit zusammenhängenden Kupferüberzügen zu versehen. Die Einzelheiten des Verfahrens wurden schon früher in dieser Zeitschrift besprochen[123a]). — Die Schwierigkeiten, welche die galvanische Verzinkung, speziell die des Eisens, bisher bot, scheinen jetzt überwunden zu sein, nachdem das Verfahren von Cowper-Coles[124]), bei welchem während der Elektrolyse in dem alkalischen Elektrolyten feiner Metallstaub suspendiert gehalten wird, sich als brauchbar bewährt hat. Ferner zeigte Richter[125]), dass reine neutrale Zinksulfatlösung auch erfolgreich als Elektrolyt benutzt werden kann, wenn man für besonders sorgfältige Reinigung der zu verzinkenden Eisenteile und für Einhaltung einer überall gleichmässigen Stromdichte (von ca. 200 bis 300 Ampère per □-Meter) Sorge trägt. Die von ihm zur Verzinkung von Röhren u. s. w. als praktisch erprobten Apparate und Einrichtungen beschrieb er ausführlich. — Heathfield[126]) schlug vor, auf dem zu verzinkenden Metall zunächst eine dünne Schicht von Quecksilber oder, wenn das Metall kein Quecksilber annimmt wie z. B. Eisen, von Zinkamalgam, und dann auf derselben das Zink niederzuschlagen. — Um Aluminiumniederschläge zu erzeugen, elektrolysiert man nach West[127]) eine Lösung von Aluminiumtartrat oder dessen Doppelsalz mit einem Alkalitartrat in Gegenwart von Alkalichlorid. Fügt man ausserdem noch das Chlorid oder Tartrat eines Schwermetalls hinzu, so scheidet sich eine Legierung dieses Metalles mit Aluminium ab. —

Um Eisen vor dem Verrosten zu schützen, überzieht Schmidt[128]) dasselbe mit einer Cadmium-Zink- oder einer Cadmium-Kupfer-Legierung, die er durch Elektrolyse der Lösungen der Doppelcyanide dieser Metalle erhält. — Oppermann[129]) fand, dass Aluminium durch vorheriges Beizen mit einer quecksilberhaltigen Cyankaliumlösung zur Aufnahme von Metallüberzügen befähigt wird. — Verfahren zur galvanischen Gravierung[130]), zum Glätten und Polieren von Metallen[130a]), sowie zur Galvanoplastik auf Glas, Porzellan u. s. w.[130b]) wurden bereits früher in dieser Zeitschrift besprochen. Geeignete Apparate für galvanoplastische Arbeiten konstruierten Bossard[130c]) und Engelhardt[130d]). — Burdett[131]) hat einen Apparat zum Ätzen von Zeichen u. s. w. auf Metallwaren konstruiert. — Endlich sei hier noch bemerkt, dass Boas[132]) die Erscheinung, dass gewisse Metalle, wenn sie beim Durchgang hochgespannter Ströme durch evakuierte Gefässe als Kathoden benutzt werden, verflüchtigt und auf der gegenüberliegenden Gefässwand als Spiegel niedergeschlagen werden, zur Erzeugung von Metallspiegeln, besonders für physikalische Instrumente, benutzt. —

c) Pyroelektrochemie. Von den nur in der Hitze des elektrischen Lichtbogens erhältlichen Körpern hat das Calciumcarbid wegen der grossen Bedeutung des leicht aus ihm darstellbaren Acetylens für die Beleuchtungstechnik das allgemeinste Interesse erregt und ist daher ebenso wie das Acetylen Gegenstand eingehender Untersuchungen geworden[133]). Es sind dabei mancherlei Schwierigkeiten aufgetaucht, welche die Verwendung des Acetylens als Beleuchtungsmaterial vorläufig wenigstens nur in beschränktem Maasse gestatten, so vor Allem die noch zu kostspielige Herstellung des Calciumcarbids, die grosse Affinität des Acetylens zu gewissen Metallen, seine Giftigkeit, die Verwendung besonders konstruierter Brenner bezw. die Notwendigkeit der Beimischung indifferenter Gase, u. s. w. Bezüglich des letzten Punktes fand Krüger[134]) dass sich Kohlensäure besonders gut als Verdünnungsmittel eignet. — Dickeson und Suckert[135]) konstruierten einen zur Erzeugung und Verflüssigung von Acetylen dienenden Apparat. — Die Hoffnungen die man bezüglich der Überführung des Acetylens in Alkohol hegte, scheinen trügerisch gewesen zu sein, da Krüger[136]) auf keine Weise Alkohol aus Acetylen erhalten konnte. Dagegen kann Calciumcarbid unter Umständen als Desoxydationsmittel in der Metallurgie Verwendung finden. — Von Interesse ist die Thatsache, dass beim Erhitzen von Calciumcarbid mit gepulvertem Magnesium, Aluminium, Zink oder Eisen neben Kalk und Kohlenoxyd die Nitride dieser Metalle entstehen, welche bei der Behandlung mit Wasser in die Oxyde und in Ammoniak zerfallen. —

Die anderen hierhin gehörenden Arbeiten rühren meist von Moissan her, welcher mit Hilfe seines Ofens das geschmolzene reine Titan[137]), sein Carbid und sein Nitrid, sowie das geschmolzene

122) U. S. A. P. 532209. — 123) D. R. P. 80225; Diese Zeitschr. II, 43. — 123a) Diese Zeitschr. II, 46. — 124) D. R. P. 79447; Diese Zeitschr. II, 22. — 125) Zeitschr. f. Elchem. II, 79. — 126) Engl. P. 5537 u. 16105 (1894). — 127) Engl. P. 7205 (1894). — 128) D. R. P. 80740. — 129) D. R. P. 82423.

130) Diese Zeitschr. II, 42. — 130a) Diese Zeitschr. II, 45. — 130b) Diese Zeitschr. I, 226; II, 213. — 130c) U. S. A. P. 542986. — 130d) U. S. A. P. 544[illegible] — 131) D. R. P. 83615; Zeitschr. f. Elchem. II, 359. — 132) D. R. P. 82247; Diese Zeitschr. II, 241. — 133) Diese Zeitschr. I, 246; II, 30 u. 110; Zeitschr. f. Eltechn. u. Elchem. I, 499 u. 515; Zeitschr. f. Elchem. II, 7, 163 u. 224. — 134) Diese Zeitschr. II, 110. — 135) U. S. A. P. 535944. — 136) Diese Zeitschr. II, 30. — 137) D. R. P. 82282; Diese Zeitschr. II, 36.

reine Molybdän[138]) und sein Carbid herzustellen lehrte; Lebeau[139]) stellte Berylliumcarbid dar, welches in seinen Eigenschaften dem Aluminiumcarbid gleicht und wie dieses von Wasser unter Freiwerden von Methan zersetzt wird. Moissan beobachtete ferner, dass Kieselsäure unter geeigneten Bedingungen durch Kohle zu Silicium reduziert werden kann[140]), und dass Silicium und Bor aus geschmolzenem kohlenstoffhaltigem Eisen den Kohlenstoff verdrängen können[141]). Weiter erhielt er[142]) ein Patent auf ein Verfahren, um Eisen oder andere Metalle mit schwer schmelzbaren Metallen und Metalloïden zu legieren. Er bewirkt dies durch Zusatz der leicht erhältlichen Legierungen dieser Körper mit Aluminium und Magnesium zu dem geschmolzenen Eisen u. s. w.; darauf wird das Aluminium oder Magnesium durch Oxydation entfernt. Endlich stellte Moissan[142a]) die Siliciumverbindungen des Eisens und Chroms dar, welche noch grössere Härte als Siliciumcarbid (Carborundum) besitzen sollen. — Vigouroux[142b]) erhielt die Silicide des Nickels und Kobalts, sowie Mangansilicid[142c]). — Faure[142d]) will durch elektrische Erhitzung von Kalk mit Kohle zunächst auf 1500°, dann in Gegenwart von Stickstoff auf 2500° und darauffolgende Oxydation des Produkts durch Luft Calciumcyanat gewinnen, welches als Düngemittel Verwendung finden soll. — Pettersson[143]) stellte die Carbide der seltenen Erden dar. Zur Darstellung von Cyaniden und Ferrocyaniden erhitzt Readman[144]) Gemische der Oxyde und Carbonate der Alkalien oder Erdalkalien mit kohlehaltigem Material bezw. damit unter Zusatz von Eisen im elektrischen Ofen und bläst Stickstoff oder Generatorgase durch. — Interessante Einzelheiten über die amerikanische Carborundum (Siliciumcarbid)-Industrie wurden von Mathews[145]) mitgeteilt. Auch diese Industrie hat durch die Heranziehung der Kraft der Niagara-Fälle einen bedeutenden Aufschwung genommen. —

d) Alkalien, Chlor, Chlorate, Hypochlorite, Ozon und sonstige anorganische Verbindungen.

Die Fortschritte, welche die elektrolytische Alkaliindustrie in den letzten Jahren gemacht hat, wurden in einem vor einigen Monaten in dieser Zeitschrift erschienenen Aufsatze[146]) ausführlich dargelegt, in welchen auch schon zahlreiche Neuerungen des Jahres 1895 aufgenommen waren. Ihren dort erwähnten Apparat[147]) zur Elektrolyse von Kochsalzlösungen haben Hargreaves und Bird[148]) jetzt so eingerichtet, dass in einem grossen Kasten durch je zwei Diaphragmenwände mit anliegenden durchbrochenen Elektroden zahlreiche Anodenzellen gebildet werden. In den dazwischenliegenden Räumen wird von Wasser, Dampf u. s. w. das durch die Diaphragmen tretende Alkalihydrat aufgenommen. Des Verfahrens der General Electrolytic Company[149]) wurde bereits früher in dieser Zeitschrift gedacht. Cappelen[150]) und Bein[151]) verwenden kein Diaphragma, sondern trennen den Anodenraum vom Kathodenraum durch eine undurchlässige, nicht bis ganz auf den Boden des Gefässes reichende Scheidewand, sodass also eine schmale Flüssigkeitsschicht die Kommunikation bewirkt. Die Elektroden werden nahe unter der Flüssigkeitsoberfläche angebracht. Der Erstere saugt ausserdem die entwickelten Gase ab und lässt den Elektrolyten vom Anodenraum aus zu der Kathode hinströmen. Um den Widerstand des Elektrolyten zu verringern, lässt Solvay[152]) ihn in dünner Schicht entweder vermöge seiner Schwere oder durch Centrifugalkraft über eine Fläche fliessen, welche aus abwechselnd schmalen Streifen aus isolierendem und aus leitendem Material (Platin) besteht. Die Streifen sind konzentrisch bezw. radial angeordnet, die leitenden haben natürlich abwechselnd entgegengesetzte Polarität. Weiter stellte Solvay[152a]) fest, dass sich aus elektrolysierten Alkalichloridlösungen das noch unzersetzt gebliebene Alkalichlorid fast vollständig durch Zusatz sehr hoch konzentrierter Alkalihydratlösung ausfällen lässt. — Die Elektrolysierapparate von Craney[153]), sowie das Verfahren von Roth[154]), das entstehende Alkalihydrat an Fettsäuren zu binden, wurden in dem obigen Aufsatze besprochen. Um bei der Gewinnung von Halogenen aus Haloïden und Halogenwasserstoffsäuren die Polarisation zu vermindern, führt Höpfner[155]) der Kathode Kupferchlorid zu, welches durch den Wasserstoff zu Kupferchlorür reduziert wird. Dieses wird vom Elektrolyten in Lösung gehalten. Später wird daraus durch Behandlung mit Sauerstoff oder Luft in saurer Lösung wieder Kupferchlorid regeneriert. — Um bei der Elektrolyse der Salzsäure die sekundäre Sauerstoffentwicklung an der Anode zu unterdrücken, setzen v. Knorre und Pückert[156]) dem Elektrolyten etwas Alkalichlorid zu. Daraus wird bei der Elektrolyse Hypochlorit gebildet, welches aber durch die Salzsäure sogleich wieder unter Chlorentwicklung in Chlorid zurückverwandelt wird, so dass die Menge des letzteren unverändert bleibt. —

Sehr zahlreich sind die Vorschläge zur Elektrolyse der Alkalichloridlösungen mittels Quecksilber-Kathoden und nachfolgende Zersetzung des erhaltenen Amalgams ausserhalb des Elektrolysiergefässes. Die einschlägigen Apparate Kellner's mit ruhender[157]) und mit zirkulierender Quecksilberkathode[158]) wurden bereits in dem oben erwähnten Aufsatze besprochen. Den letzteren Apparat hat Kellner[159]) nachträglich dahin ver-

[138]) Diese Zeitschr. II, 162. — [139]) Compt. rend. 1895, 121, 496, — [140]) Zeitschr. f. Elchem. II, 263. — [141]) Zeitschr. f. Elchem. II, 34. — [142]) D. R. P. 82624. — [142a]) Compt. rend. 1895, 121, 463. — [142b]) Compt. rend. 1895, 121, 686. — [142c]) Compt. rend. 1895, 121, 771. — [142d]) Compt. rend. 1895, 121, 463. — [143]) Berl. Ber. 1895, 28, 2419. — [144]) Engl. P. 6621 (1894). — [145]) Zeitschr. f. Elchem. II, 382. — [146]) Diese Zeitschr. II, 97 u. 122 ff. — [147]) Diese Zeitschr. II, 101; D. R. P. 76047. — [148]) D. R. P. 83527.

[149]) Elektrotechn. Anz. 1895, 39, 703; Diese Zeitschr. II, 90. — [150]) Norw. P. 3892 (18 3). — [151]) D. R.P. 84547. — [152]) D. R. P. 83535. — [152a]) Engl. P. 14987 (1894). — [153]) Diese Zeitschr. II, 100. — [154]) Diese Zeitschr. II, 101. — [155]) D. R. P. 80735; Diese Zeitschr. II, 69. — [156]) D. R. P. 83565; Diese Zeitschr. II, 242. — [157]) D. R. P. 80212; Diese Zeitschr. II, 125. — [158]) D. R. P. -3224 u. 80300; Diese Zeitschr. II, 124 u. 125. — [159]) Engl. P. 7458 (189-).

bessert, dass er die leitende Verbindung des Quecksilbers zwischen dem Elektrolysier- und dem Zersetzungsgefässe durch Anbringung von Kipptrögen unterbricht. — Einen Elektrolysierapparat, bei welchem eine frühzeitige Oxydation des Quecksilberamalgams fast ganz vermieden werden soll, hat Störmer[160]) konstruiert. Auch Sinding-Larsen[161]) hat seinen schon ältern, ebenfalls früher besprochenen Apparat[162]) verbessert, wie schon in dieser Zeitschrift mitgeteilt wurde. — Der Apparat von Rosenbaum[162a]) besteht aus einer in Drehung gehaltenen ringförmigen, mit Quecksilber gefüllten Rinne, in welche eine ebenfalls ringförmige, aber feststehende, unten offene und in das Quecksilber eintauchende Haube eingesetzt ist. Die letztere ist durch Scheidewände in Abteilungen geteilt, welche Kohleanoden enthalten und abwechselnd mit Kochsalzlösung und Wasser gefüllt sind. Hierunter wird das Quecksilber also hergeführt. — Bezüglich der Verfahren und Apparate von Hulin[163]) und Vautin[164]) zur Elektrolyse geschmolzener Chloralkalien mit Bleikathoden muss gleichfalls auf den frühern Aufsatz verwiesen werden. Hetherington, Hurter und Muspratt[165]) haben einen ähnlichen Apparat zur Herstellung von Bleilegierungen der Alkalien beschrieben. — Hulin hat seinen Apparat später noch verbessert[165a]). Die Oxydation der erhaltenen Bleilegierungen kann so geleitet werden, dass entweder Alkaliplumbat und daraus Bleisuperoxyd und Alkalilauge, oder direkt wasserfreies Alkalioxyd gewonnen wird.

Die elektrolytische Alkaliindustrie hat das Jahr 1895 unter sehr günstigen Aussichten beschlossen. Besonders in England bereitet sie der alten Sodaindustrie und ihren Nebenzweigen schon jetzt eine ernstliche Konkurrenz, die sich infolge der Gründung verschiedener neuer Gesellschaften bald noch steigern dürfte. Auch in Amerika soll die neuerschlossene Kraft des Niagara zur Herstellung der Metalle, Hydroxyde und Superoxyde der Alkalien nutzbar gemacht werden.

Von Wichtigkeit für die Verwertung des bei der Elektrolyse der Alkalichloride entstehenden Chlors ist die Beobachtung von Lorenz[166]), dass dasselbe sich durch Überleiten mit Wasserdampf über glühenden Koks, Holzkohle u. s. w. leicht in Salzsäure überführen lässt. — Interessant erscheint der Vorschlag von Darling und Forrest[167]), die Alkalimetalle durch Elektrolyse der geschmolzenen Nitrate in einem als Kathode dienenden Aluminiumkessel unter Benutzung einer gusseisernen Anode zu erhalten und die sich entwickelnden Gase in Wasser unter Freiwerden von Sauerstoff zu Salpetersäure zu kondensieren. —

Bei der Herstellung der Chlorate sind besonders die Untersuchungen von Öttel[168]) zu erwähnen, nach welchen man ohne Benutzung von Diaphragmen durch Alkalischhalten des heissen Elektrolyten über 66% an Chlorat erhalten kann. Die Elektrizitätsgesellschaft vorm. Schuckert & Co.[169]) fand, dass diese Alkalität zweckmässig durch Carbonat bewirkt wird. Sie führt daher dem warmen Elektrolyten soviel Kohlendioxyd (als solches oder Bicarbonat) zu, dass eine sofortige Bildung von Chlorat bewirkt und das Auftreten von Hypochlorit auf Spuren reduziert wird. —

Von den Neuerungen in der Herstellung von Hypochloriten zu Bleich- und Desinfektionszwecken fanden das Verfahren von Solvay[170]) sowie die Apparate von Gebauer-Knöfler[171]), von Hargreaves und Bird[172]) und von Kellner[173]) bereits in dem oben angeführten Aufsatze [174]) Erwähnung. Den letzteren Apparat hat Kellner[175]) weiter verbessert, indem er jetzt als Elektroden Hartgummiplatten benutzt, die mit dünnen Platinstiften in Form einer Bürste besetzt sind. Hierüber, sowie über Bleichversuche, welche mit der in diesem Apparate erhaltenen Bleichlauge angestellt wurden, ist schon in dieser Zeitschrift berichtet worden[175]). — Zur Herstellung der Hermite'schen Desinfektionsflüssigkeit haben Hermite, Paterson und Cooper[176]) verschiedene Apparate konstruiert. Über den Wert des Hermite'schen Verfahrens wurden ziemlich auseinandergehende Äusserungen[177]) laut. Sind die eingehenden Untersuchungen von Roscoe und Lunt richtig, so scheint man dasselbe anfänglich etwas zu günstig beurteilt zu haben. — Um bei der Herstellung von Hypochloriten, überhaupt von bei gewöhnlicher Temperatur leicht zersetzlichen Substanzen, verlustbringende Nebenreaktionen zu verhindern, kühlt Gautier[178]) die Elektroden und anderen Apparatteile in geeigneter Weise während der Elektrolyse ab. —

In der Technik des Ozons sind einige neue Apparate von Interesse. Der Ozonisierapparat von Yarnolds[179]) besteht aus einem Kasten, der von horizontalen Glasplatten mit geringem Abstande von einander durchsetzt ist. Dieselben sind auf je einer Seite mit als Entladerflächen dienenden Metallbelägen versehen. Schneller und Wisse[180]) benutzen keine dielektrischen Scheidewände, sondern schalten zur Verhinderung der Bildung eines Lichtbogens starke Widerstände zwischen die Stromquelle und die aus Drahtnetz oder durchlochten Metallplatten bestehenden Entladungsflächen ein. Diese Widerstände bestehen nach Tindall[181]) zweckmässig aus hohen Flüssigkeitssäulen, ferner empfiehlt es sich, das zu ozonisierende Gas mehrmals der dunkeln Entladung auszusetzen und dazwischen jedes Mal abzukühlen. —

160) Engl. P. 10445 (1895); — 161) D. R. P. 83539; Diese Zeitschr. II, 214. — 162) D. R. P. 78906; Diese Zeitschr. II, 123. — 162a) U. S. A. P. 546348. — 163) D. R. P. 79435 u. 80398; Diese Zeitschr. II, 126. — 164) D. R. R. 78001; Engl. P. 13568 u. 20404 (1893); Vergl. D. R. P. 81710; Diese Zeitschr. II, 126. — 165) Engl. P. 5831 (1894). — 165a) Engl. P. 23274 (1893). — 166) Engl. P. 25037 (1894); Zeitschr. f. Elchem. II, 51. — 167) D. R. P. 83097; Chem. Ztg. 1895, 2127. — 168) Diese Zeitschr. II, 127.

169) D. R. P. 83536; Diese Zeitschr. II, 241. — 170) D. R. P. 80663; Diese Zeitschr. II, 69. — 171) D. R. P. 8001?; Diese Zeitschr. II, 68. — 172) Engl. P. 835 (1894). — 173) D. R. P. 75115. — 174) Diese Zeitschr. II, 128. — 175) Diese Zeitschr. II, 202. — 176) D. R. P. 8196? u. 83069; Engl. P. 6497 (1894) u. 10329 (1895); Diese Zeitschr. I, 250 u. II, 165. — 177) Eltechn. Zeitschr. 1895, 16, 687; — 178) Engl. P. 10032 (1894). — 179) Engl. P. 2488 (1894). — 180) D. R. P. 80946; Diese Zeitschr. II, 92. — 181) D. R. P. 83298 u. 83299.

Elektrolytisch gereinigte Wässer (durch Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd) befreit Oppermann[182]) dadurch von dem Überschusse an diesen Reagentien, dass er sie nochmals, und zwar unter Benutzung von Aluminiumanoden elektrolysiert, wobei die gebildete Thonerde auch mechanische Verunreinigungen mit niederreisst. —

Von sonstigen Neuerungen auf dem Gebiete der anorganischen Elektrochemie sind noch folgende zu erwähnen: Zur Herstellung von Sauerstoff und Wasserstoff im Grossen für Gaskraftmaschinen u. s. w. hat Garuti[183]) einen passenden Apparat konstruiert. — Elbs und Schönherr[184]) haben die Bildung von Überschwefelsäure bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure eingehend studiert und die günstigsten Versuchsbedingungen ermittelt. Um festes Natriumpersulfat zu erhalten benutzt Löwenherz[185]) als Kathodenflüssigkeit mässig verdünnte Schwefelsäure, als Anodenflüssigkeit konzentrierte Natriumsulfatlösung; er wendet sehr hohe Stromdichte an, hält die Temperatur des Elektrolyten sehr niedrig und setzt der Anodenflüssigkeit zur Neutralisation der Schwefelsäure von Zeit zu Zeit festes Natriumcarbonat zu; das Natriumpersulfat scheidet sich dabei im Anodenraum krystallinisch ab. — Wacker[186]) benutzt elektrolytisches Chlor zur Oxydation von Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure, indem er wässerige Salzsäure unter beständigem langsamem Zuleiten von Schwefeldioxyd zur Anode so elektrolysiert, dass stets Chlor im Überschuss vorhanden ist. Die Salzsäure wird bei dem Oxydationsvorgange regeneriert. — Zur elektrolytischen Konzentration von Schwefelsäure lassen Peuchen und Clarke[187]) die Säure durch eine geneigte Metallrinne laufen, die zugleich als Elektrode dient. Die andere Elektrode ist auf geeignete Weise innerhalb derselben angebracht. — Ein interessantes, von Brown erfundenes Verfahren zur Herstellung von Bleiweiss mit Hilfe der Elektrolyse teilte Williams[188]) mit. Man zersetzt Natriumnitratlösung unter Anwendung von Diaphragmen sowie von Bleianoden und Kupferkathoden. Die Anoden werden vom abgeschiedenen Anion zu Bleinitrat gelöst. Dasselbe liefert mit der im Kathodenraum erhaltenen Natronhydratlösung regeneriertes Natriumnitrat und Bleihydroxyd, welches letztere mit Natriumkarbonatlösung zu Bleiweiss und Natronhydrat umgesetzt wird. Aus dem Natronhydrat wird durch Kohlendioxyd wieder Natriumkarbonat regeneriert. —

5. Organische Chemie.

Herstellung organischer Verbindungen. Straub[189]) erhielt ein Patent auf die Herstellung von aromatischen Hydrazoverbindungen durch elektrolytische Reduktion der entsprechenden Nitrokohlenwasserstoffe in Gegenwart einer solchen Menge von Kalihydrat oder Kaliumkarbonat, dass die nebenher entstehenden Azo- und Azoxyverbindungen in Lösung gehalten werden. Die Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. stellten fest, dass die früher von ihnen gefundene elektrolytische Reduktion von aromatischen Nitrokörper zu Amidooxykörpern[190]) einer weiten Verallgemeinerung fähig ist. So erhielten sie ferner durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung aus Nitrobenzolcarbonsäureestern Amidophenolcarbonsäureester[191]), aus Nitrobenzolsulfosäuren Amidophenolsulfosäuren[192]), aus p-Nitro- oder p-Nitrosoalkylanilinen p-Amidoalkyloxy-aniline[193]), aus Nitrochinolinen Amidooxychinoline[194]), aus ungesättigten Nitrosäuren und deren Estern die entsprechenden Amidooxysäuren und deren Ester[195]). Nach der letztern Reaktion entsteht aus m-Nitrozimmtsäure m-Amido-o-oxyzimmtsäure und daraus durch Wasserabspaltung Amidocumarin. Auch Noyes und Dorance[195a]) reduzierten eine Anzahl von p-Nitroverbindungen in Schwefelsäurelösung. — v. Miller und Hofer [195b]) erhielten aliphatische Monocarbonsäureester, als sie Gemische von Salzen der Fettsäuren mit Monoëstern der Dicarbonsäuren der Elektrolyse unterwarfen. — Classen[196]) stellte mit Hilfe der Elektrolyse verschiedene organische Jodderivate, so des Diphenylamins, des Oxytriphenylmethans, des Phenolphtaleïns, des Carbazols, dar. Kauffmann[197]) erhielt durch elektrolytische Reduktion von Benzaldehyd Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn. — Eremin[198]) erzielt eine billigere und einfachere Reinigung von Essigsäure, indem er sie, anstatt sie zu destillieren, auf eine noch geheimgehaltene Weise der Einwirkung der Elektrizität aussetzt; sie wird dadurch völlig frei von dem Kupfergehalt und dem scharfen Geruch der destillierten Säure erhalten. — Foelsing[199]) hat erkannt, dass bei der Fermentation und Luftoxydation des Blauholzes das in demselben enthaltene Hämatoxylin zu dem weit farbenkräftigern und allein zur Farblackbildung befähigten Hämatein oxydiert wird. Hierauf sich stützend hat er ein Verfahren ausgearbeitet, um frischen Blauholzextrakt durch elektrolytische Oxydation an Hämateïn anzureichern bezw. das letztere direkt aus dem frischen Extrakte darzustellen. In gleicher Weise gewinnt er aus frischem Rotholzextrakt Brasileïn, aus Quebrachoholzextrakt Quebracheïn. —

Öle und Fette wollen Aspinall, Hoar und Wise[200]) durch Behandlung mit elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff reinigen, indem sie bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure oder Kochsalzlösung die Öle oder Fette in den Kathodenraum einführen und daselbst mit dem Elektrolyten emulgiert erhalten. —

---

[182]) D. R. P. 79572; Vergl. Diese Zeitschr. I, 97. II, 46. — [183]) D. R. P. 83110. — [184]) Zeitschr. f. Eltechn. u. Elchem. I, 474, 468; Zeitschr. f. Elchem. II, 162, 245. — [185]) D. R. P. 81404. — [186]) Engl. P. 3183 (1895). — [187]) D. R. P. 83526. — [188]) Et. World 1895, 26, 289; Journ. Am. Chem. Soc. 1895, 17, 835; Diese Zeitschr. II, 51. — [189]) D. R. P. 79731; Diese Zeitschr. II, 23.

[190]) D. R. P. 75260; 78829, 77806; Diese Zeitschr. I, 93, 228, 230. — [191]) D. R. P. 79865; Diese Zeitschr. II, 67. — [192]) D. R. P. 81621. — [193]) D. R. P. 81625. — [194]) D. R. P. 80978; Diese Zeitschr. II, 92. — [195]) D. R. P. 82445. — [195a]) J. Amer. Chem. Soc. 1895, 17, 855. — [195b]) Berl, Ber. 1895, 2477. — [196]) D. R. P. 81928, — [197]) Zeitschr. f. Elchem. II, 366. — [198]) Diese Zeitschr. II, 15 u. 81. — [199]) D. R. P. 80036; Diese Zeitschr. II, 25, 59. — [200]) D. R. P. 80935; Diese Zeitschr. II, 92.

In der Zuckerfabrikation scheint das Misstrauen, welches man anfänglich der elektrischen Saftreinigung entgegenbrachte, nicht völlig berechtigt gewesen zu sein. Wenigstens hat Dammeyer[201]) nach seinem Verfahren gute Resultate erzielt. Gleiches konnte Gawalowski[202]) berichten. Javaux und Gallois[203]) elektrolysieren die schwach alkalischen Säfte fraktionsweise unter Anwendung von Bleianoden. Die Kathoden befinden sich im Wasser. In das letztere gehen die alkalischen Verunreinigungen der Säfte, die sauren verbinden sich mit dem Blei der Anode zu Bleiverbindungen, welche anfangs in Lösung gehen, später aber wieder ausgeschieden werden. Um zu verhindern, dass die Bleianoden sich mit unlöslichen, meist aus Bleioxyd bestehenden Niederschlägen bedecken, setzt die Société anonyme Raffinerie Say[204]) den Säften geringe Mengen Kochsalz zu und lässt die gewellten Anoden sich auf und nieder bewegen. —

Bei der Herstellung von Hefe wird die letztere nach Moller[205]) durch geeignete Behandlung mit elektrischen Strömen sowohl von Verunreinigungen, fremden Fermenten u. s. w. befreit als auch gegen Degeneration geschützt und in ihrer Entwicklung gefördert. —

Von neuen Vorschlägen zur elektrischen Gerbung ist nur der von Foelsing[206]) zu erwähnen, nach welchem während der Elektrolyse die mit geklärten, entfärbten Gerbstoffextrakten hergestellten Gerbbrühen rasch zwischen den lose aufgehängten Häuten zirkulieren, die Gerbung soll dabei in wenigen Tagen beendet sein. —

6. Analytische Chemie.

Smith[207]) untersuchte mit Wallace eingehend die elektrolytische Abscheidung des Quecksilbers, Silbers und Golds aus den 65° warmen Lösungen ihrer Alkalidoppelcyanide. Nach dem Erstern und Spencer[208]) sollen sich Silber und Quecksilber von Kupfer, und Silber von Cadmium nach dieser Methode besser als nach der Oxalatmethode trennen lassen.

Auch Jordis[209]) bemängelte diese letztere Methode, speziell zur Abscheidung des Zinks, und empfahl die Elektrolyse in milchsaurer oder glykolsaurer Lösung vorzunehmen, wohingegen Classen[210]) und Nissenson[211]) energisch für die Oxalatmethode eintraten. Smith[212]) beobachtete mit Harris, dass Ruthenium aus der Lösung seines Kaliumdoppelchlorids in Gegenwart von Natriumphosphat und Phosphorsäure sich quantitativ abscheidet, auch in Gegenwart von Iridium, welches gelöst bleibt. Kreichgauer[213]) besprach die Bestimmung des Bleies in Bleiglanzen. Nach Engels[213a]) wird die Fällung von Mangansuperoxyd durch Anwesenheit von Chromoxyd sehr günstig beeinflusst, besonders bezüglich guten Haftens auch grösserer Mengen von Superoxyd an der Kathode. Derselbe fand weiter, dass die Anwesenheit von Hydroxylaminsulfat die Fällung von Mangansuperoxyd aus Manganlösungen völlig verhindert, dagegen die quantitative Abscheidung von Zinn aus Zinnlösungen ermöglicht. Es lässt sich hierauf eine Trennungsmethode von Mangan und Zinn begründen. — Vortmann[214]) fand bei weiterer Ausarbeitung seiner Methode zur Bestimmung der Halogene, dass, wenn man in der Wärme in Anwesenheit von Tartrat mit höchstens 1,3 Volt oder in der Kälte in Abwesenheit von Tartrat bei höchstens 2 Volt elektrolysiert, die Lösung von Silber an der Anode völlig vermieden wird. — Endlich empfahl Kohn[215]) die Elektrolyse zur Bestimmung von Mineralgiften in der gerichtlichen Analyse. —

7. Litteratur.

Die elektrochemische Litteratur ist im Jahre 1895 durch zahlreiche hervorragende Werke bereichert worden. An erster Stelle ist Ostwald's „Elektrochemie“ zu nennen, in welcher eine Darstellung der Entwicklung der Elektrochemie bis auf die jüngste Zeit vorliegt. Würdig schliessen sich derselben an die neue Bearbeitung von Borchers' „Elektrometallurgie“ sowie die Werke von Schoop über die Primär- und die Sekundärelemente. Kleinere Lehrbücher der Elektrochemie verfassten Lüpke, Jahn und Le Blanc. Eine Übersicht über die bisherige Anwendung der Elektrolyse in der organischen Chemie rührt von Löb her. Endlich sei noch der instruktiven Aufsätze Krügers[216]) über Einrichtung elektrochemischer Laboratorien gedacht.

REFERATE.

Über die Gegenwart von Natrium in elektrolytisch dargestelltem Aluminium. H. Moissan. (L'Electricien 1895. 261. 407.)

Die verschiedenartigen Erfahrungen, welche man bei der Prüfung des Verhaltens von Aluminium gegen chemische Agentien gemacht hat, rühren von der verschiedenartigen Zusammensetzung des Handelsaluminiums her. Schon früher hat Verf. bemerkt, dass dieses Metall Stickstoff und Kohlenstoff einzuschliessen vermag und neuerdings hat derselbe bei der Analyse von Aluminiumproben in manchen derselben als neue Verunreinigung Natrium gefunden.

Man kann die Gegenwart von Natrium in einigen Sorten Aluminium auf folgendem Wege nachweisen. Man giebt in eine Aluminiumflasche 250 gr. sorgfältig hergestellte Aluminiumspähne und 300 ccm vorher in einem Metallbehälter aufbewahrtes destilliertes Wasser. Man überlässt das Gemisch zwei Wochen lang sich selbst, kocht

201) Diese Zeitschr. II, 34; Vergl. D. R. P. 76853. — 202) Diese Zeitschr. II, 42. — 203) U. S. A. P. 543249. — 204) Engl. P. 7108 (1895). — 205) Diese Zeitschr. II, 118. — 206) Zeitschr. f. Elchem. II, 167. — 207) J. Chem. Soc. 1895, 17, 612. — 208) Diese Zeitschr. I. 185. — 209) Zeitschr. f. Elchem. II, 138.

210) Zeitschr. f. Elchem. II, 181. — 211) Zeitschr. f. Elchem. II, 183. — 212) J. Chem. Soc. 1895. 17. 8. — 213) Zeitschr. f. Elchem. II, 261. — 213a) Zeitschr. f. Elchem II, 413. — 214) Diese Zeitschr. II, 168. — 215) Diese Zeitschr. II, 66. — 216) Diese Zeitschr. II. 73. 104. 129. 174 u. 207.

hierbei täglich auf, filtriert sodann, wäscht mit kochendem Wasser aus und verdampft das erhaltene, schwach alkalische Filtrat in einer Platinschale zur Trockene; beim Erhitzen zur Rotglut bräunt sich der Rückstand; man fügt reine, verdünnte Salzsäure zu, verdampft von neuem zur Trockne, verjagt die überschüssige Salzsäure und erhält einen Rückstand mit allen charakteristischen Merkmalen des Chlornatriums. Nach dem Aufnehmen mit Wasser bestimmt man das Chlor als Chlorsilber, und berechnet daraus das Natrium.

Bei vollständigen Metallanalysen wurde in verschiedenen Aluminiumproben Natrium gefunden. Die Menge desselben schwankte zwischen 0,1 und 0,3%. Bei früher dargestellten Aluminiumsorten wurden 0,42% gefunden. Dasselbe verdankt seinen Ursprung jedenfalls elektrolytischen Sekundärreaktionen.

Enthält Aluminium eine kleine Menge Natrium, so wird es von Wasser erst langsam, dann schneller angegriffen. In allen Fällen, wo Aluminium Natrium enthält, bildet sich Alkali, das auf das Aluminium unter Bildung von Aluminat einwirkt; dieses wird vom Wasser unter Abscheidung von Aluminium und Bildung von Soda aufgelöst.

Die aus Aluminium hergestellten Legierungen zeigen, je nachdem sie Natrium enthalten oder nicht, ein verschiedenes Verhalten, so hat Riche*) gefunden, dass Legierungen aus Aluminium und Zinn Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen. Verf. hat aus natriumfreien Aluminium und 6% Zinn eine Legierung hergestellt, welche nach 2 Monate langer Berührung mit Wasser zwar an einigen Stellen fleckig geworden war und geringe Ansätze von Thonerde zeigte, aber kein Gas entwickelte. Verf. hat auch konstatiert, dass die Homogenität des Aluminiums von grossem Einflusse auf seine Haltbarkeit ist. Diese unterliegt oft Störungen durch Fremdkörper, in erster Linie Kohlenpartikelchen. Es bilden sich dann an solchen Stellen unter dem Einflusse des Wassers kleine galvanische Elemente, welche die Ursache der Veränderung des Metalles sind. Ein Metall, welches weder Stickstoff, noch Kohle, noch Natrium enthält, bietet dem Wasser keinen Angriffspunkt, letzteres behält seine Klarheit und es bildet sich auch keine Thonerde. Dasselbe ist der Fall bei Berührung mit verdünntem Alkohol, z. B. Rhum. Aluminium, welches grosse Neigung hat, mit andern Metallen ein galvanisches Element zu bilden, darf also nur allein für sich zur Verwendung kommen. Eisen oder Messing in Berührung mit Aluminium bewirken in kurzer Zeit die Umwandlung desselben in Thonerde. Von diesen Verhältnissen wissen besonders die Fabrikanten, welche grosse Aluminiumflächen verwenden, zu erzählen. F.

Analyse des Aluminiums und seiner Verbindungen. Moissan. (Compt. rend. 1895. 24, 851.)

Nach Beschreibung der angewandten analytischen Methoden giebt Verf. folgendes Beispiel der Analyse einer Aluminiumprobe.

*) Journal de pharmacie et de chemie. 6ème série t. 1. p. 5.

Aluminium	98,82
Eisen	0,27
Silicium	0,15
Kupfer	0,35
Natrium	0,10
Kohle	0,41
Stickstoff	Spuren
Titan	Spuren
Schwefel	nichts.
	100,10

β.

Darstellung von Bleiweiss durch Elektrolyse. (L'Électricien 1895. 257. 352.)

Das von Arthur G. Brown angebene und in den Vereinigten Staaten in Betrieb gesetzte Verfahren zur Herstellung von Bleiweiss auf elektrischem Wege, zeichnet sich durch die absolute Unterdrückung der Verwendung von Essigsäure aus.

Es wird bei diesem Verfahren zuerst eine Lösung von Natriumsalpeter elektrolytisch zersetzt; diese Lösung ist nicht konzentriert, dieselbe zeigt 10° Baumé. Die Zersetzung geht in einer Anzahl von Holzbottichen vor sich, welche durch eine poröse Scheidewand in zwei Abteilungen geteilt sind. Am positiven Pole befindet sich ein Bleiblock, am negativen eine Kupferplatte; es bildet sich am ersteren Salpetersäure, und Natriumhydroxyd am letzteren. Die Säure greift den Bleiblock unter Bildung von Bleinitrat an. Die beiden Lösungen von Bleinitrat und Natriumhydroxyd werden getrennt gesammelt, um dann in entsprechenden Anteilen gemischt zu werden. Es bildet sich Bleihydroxyd in Form eines weissen amorphen Niederschlages und Natriumhydroxyd bildet sich zurück; beide werden durch Filtration getrennt.

Es wird sodann dem Bleihydroxyd eine Sodalösung zugesetzt, worauf die Bildung von Bleiweiss und Natriumhydroxyd erfolgt; letzteres kann wieder zur Darstellung von Soda dienen.

Vor wenigen Monaten wurde in Cambridge (Massachussets) eine Anlage für eine Tagesproduktion von 225 Kg Bleiweiss errichtet, welche nach diesem Verfahren arbeitet. F.

Zwei Formen von Trockenelementen. Warren. (The Electrical World 1895. 23. 616.)

Verf. beschreibt verschiedene Modifikationen des Leclanché-Elementes als Trockenbatterie konstruiert. Fig. 17 ist der Durchschnitt einer Trockenbatterie, welche

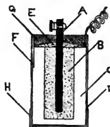


Fig. 17.

Verf. die E. C. C.-Zelle nennt, Fig. 18 stellt die Hellesenzelle*) als Trockenzelle dar. Die erstere Zelle besteht aus einem Zinkgefässe D, welches gleichzeitig als Elektrode dient und die schwarze Pasta *B* enthält, in welche die Kohlenelektrode *A* eingebettet ist; die schwarze Pasta ist von einer weissen Pasta *C* umgeben.

Die Zusammensetzung der schwarzen Pasta ist folgende:

*) Siehe diese Zeitschr. II, 163.

	Prozente:
Braunstein	7,27
Kohle	47,26
Magnesia	7,20
Leim	1,40
Eisenoxyd	2,12
Ammoniak	12,78
Wasser	9,77
Nicht angegebene Bestandteile	11,90

Die weisse Pasta ist zusammengesetzt:

Leim	20,89
Ammoniak	20,29
Chlorid	6,31
Wasser und Bindemittel	52,51

E ist ein Silikat und die ganze Zelle ist mit einer Lage Pech *G G* bedeckt. Die Röhre *F* soll die Gase entweichen lassen.

Die Hellesen-Zelle (Fig. 18) ist der ersteren sehr

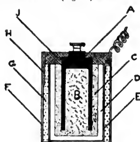


Fig. 18.

ähnlich; das Zinkgefäss *E* befindet sich in einem Zylinder von Pasta *E* in einer Packung von Sägespänen; die Kohlenelektrode *A* hat die Form eines umgekehrten Zylinders und ist im Inneren mit Silikat *B* ausgefüllt. Die Aussenseite desselben ist von einer Pasta C umgeben, welche folgende Zusammensetzung zeigt;

	Prozente:
Braunstein	25,5
Kohle	16,02
Silikat	12,76
Magnesia	12,88
Leim	0,96
Eisenoxyd	3,46
Wasser und nicht bestimmte Bestandteile	28,83

Die Paste *D* hat folgende Zusammensetzung:

Leim	26,18
Zinkoxyd	6,00
Magnesia	0,51
Ammoniak	2,49
Wasser und Bindemittel	64,82

Das Element ist ebenfalls mit einer Masse *J* verschlossen. B.

Elektrolytische Kupferraffinierung in Nordamerika. Sederholm. (Polyt. Journ. 1895. 296. 284.)

Nach Angabe des Verf. sind Bedingungen zur Erzeugung erstklassigen Kupfers:

1. Gute Zirkulation des Elektrolyten zur möglichst schnellen Fortschaffung der kupferarmen Lösung von der Kathode.

2. Möglichstes Reinhalten des Elektrolyten von *As*, *Sb* und *Bi*; der Eisengehalt kann ziemlich bedeutend sein.

3. Warmhalten der Lösung zur Begünstigung der Leitungsfähigkeit und der Diffusion.

4. Vorhandensein von um so mehr freier Säure, je höher die Stromdichte, um fremde Metalle von der Kathode fern zu halten und immer hinreichend Kupfer von der Anode zu lösen.

5. Reinhalten der Elektroden durch zeitweiliges Herausnehmen und Entfernung des angesetzten Anodenschlammes, damit nicht Silber und basische Salze von *As*, *Sb* und *Bi* in Lösung gehen.

6. Möglichst schnelle Entfernung des Anodenschlammes aus dem Stromkreise, weil sich sonst aus trüber Lösung kleinste Teilchen an der Kathode ansetzen. Der Elektrolyt enthält beim Multipelsystem*) 150 bis 200 gr krystallisierten Kupfervitriol und 50 gr freie Schwefelsäure auf 1 l Wasser; bei hoher Stromdichte die ersteren Körper mehr. S. R.

Akkumulatoren zum Telegraphenbetrieb. (The Electrician 1895, 895.)

Für den Betrieb des Zentral-Telegraphenbureaus in Paris, der im Jahre 1892 ca. 10000 galvanische Elemente (System Callaud) erforderte, wurden in diesem Jahre 3000 solcher Elemente durch zwei Akkumulatorenbatterien ersetzt. Auf Grund der Ergebnisse mit diesen sollen jetzt die sämtlichen übrigen Primärelemente durch Akkumulatoren ersetzt werden. In Benutzung sind gegenwärtig eine Batterie von 50 Zellen zu je 60 Ampèrestunden (Lauraot Cély) und eine Batterie von 60 Zellen zu je 72 Ampèrestunden (Tudor). Nachdem dort die Telegraphenlinien mit ca. 10 Milliampère betrieben werden und Ruhestromschaltung angewendet ist, mag diese Zentralisierung der elektrischen Energie von Nutzen sein, weil man einer so grossen Batterie wohl eine ständige Aufsichtsperson zuteilen kann. Sobald aber eine Schaltung angewendet wird, bei welcher eine vielfache Verteilung der elektrischen Kraftquellen nicht umgangen werden kann, dürften der allgemeinen Anwendung von Akkumulatoren zum Telegraphenbetrieb denn doch namhafte Schwierigkeiten erwachsen. Der englische Staats-Telegraphenchef hat auch seiner Zeit bei der Erfindung der Dynamomaschine eine solche in der Londoner Zentrale aufgestellt und wollte damit sämtliche Telegraphenlinien der drei vereinigten Königreiche betreiben, ein Versuch, der damals kläglich scheiterte. B.

Schutzmittel für nasse Batterien gegen Verdunstung und Salzausscheidungen. T. Fischer. (Ztscht. f. Elt. Wien 1895 19. 542.)

Der Hauptnachteil der zumeist für Haustelegraphie verwendeten offenen, nassen Batterien, z. B. der Leclanché-Elemente, besteht darin, dass erstens die Flüssigkeit fortwährend verdunstet und darum immer wieder nachgefüllt werden muss, und dass zweitens am Glase das Salz auskrystallisiert und sich das Glas oft auch aussen mit einer stets feuchten Salzkruste überzieht.

Sobald sich eine solche Salzkruste gebildet hat, bemerkt man ein ausserordentlich rasches Sinken des Flüssigkeitsspiegels im Elemente; es hat dies folgenden Grund: zwischen der Salzkruste und dem Glase bleibt immer ein, wenn auch sehr schmaler, kapillarer Zwischenraum, und wie in einem engen Rohre, das man in Wasser eintaucht, im Innern das Wasser höher steigt als das äussere Niveau beträgt, so sieht sich auch in dem kapillaren Zwischenraum zwischen der Kruste und dem Glase die Salmiaklösung empor; da die Salzkruste eine grosse Oberfläche besitzt, so erfolgt eine sehr rasche Verdunstung der aufgesaugten Flüssigkeit, während das in ihr enthaltene Salz zurückbleibt und die Kruste wachsen lässt. Dieses Nachsaugen von Flüssigkeit und die Verdunstungen finden fortwährend statt und entleeren das Gefäss. Unter Umständen kann der kapillare Zwischenraum sogar als Kapillarheber wirken und ein beständiges Nässen des Glases hervorrufen.

Um das Auskrystallisieren von Salzen zu verhindern, bestrich man bisher den oberen Rand des Batteriegefässes innen und aussen mit Talg oder übersog es mit Asphaltlack u. s. w., diese Stoffe werden nämlich von den Salzlösungen nicht genetzt; an einer Glaswand

*) Siehe diese Zeitschr. I 220.

kriecht die netzende Flüssigkeit ein Stück weit empor und hinterlässt beim Verdunsten, das hier leicht eintritt, Salzkrystalle; dagegen an einer gefetteten Wand tritt eine Depression der Flüssigkeit ein und es kann hier augenscheinlich die Verdunstung nicht so lebhaft sein und daher auch nicht im gleichen Masse zu Salzausscheidungen Anlass bieten.

Vollständigen Schutz gegen den Salzansatz gewährt aber das Bestreichen mit Fett, u. s. w. nicht, schon deswegen nicht, weil das Fett, wenn es bestaubt ist, doch wieder genetzt wird. Es giebt aber ein sehr einfaches Mittel, um sowohl das Verdunsten der Flüssigkeit als ein Auftreten von Salzauswüchsen hintanzuhalten und zwar besteht dieses Mittel darin, dass man nach Zusammensetzung und Füllung des Elementes etwa 1—2 cm hoch Paraffinöl — das auf Wasser schwimmt — aufgiesst; reines Paraffinöl kostet circa 1,50 Mark der Liter. Paraffinöl eignet sich deswegen am besten, weil es sich an der Luft jahrelang hält, ohne ranzig zu werden. Die Paraffinölschicht verhindert natürlich sofort die Verdunstung vollständig, weil jetzt keine Luft mehr zur Flüssigkeit zukommen kann, und weil Paraffinöl selbst nicht verdunstet. Ein Auskrystallisieren des Salzes aus der Flüssigkeit ist gleichzeitig ebenso ausgeschlossen.

So naheliegend dieses Mittel einer geringen Paraffinölschicht ist, so hat doch der Verfasser nie dasselbe angewendet gesehen. Verfasser benutzt es bereits seit drei Jahren bei seinen eigenen Haustelegraphen-Batterien und kleinen Akkumulatoren. Fast gleichzeitig wurde es von Professor Zehnder für Akkumulatoren angewandt, für die es sich ebenfalls bestens bewährt; hier verhindert es bedeutend das Herausschlendern von Flüssigkeitströpfchen beim Laden. Ein schliesslicher weiterer Vorteil des Paraffinöl-Abschlusses ist der Schutz der Klemmen gegen die Salzlösung und durch sie bewirkte Oxydation.

Muss das mit einer Paraffinölschicht bedeckte Element auseinander genommen werden und bleibt beim Herausnehmen der Kohle oder des Zinkes an diesen etwas Öl hängen, so genügt ein kräftiges Abwaschen unter einer Wasserbrause vollständig, um das anhaftende Öl abzuspülen.

Die Produkte der Salzelektrolyse. (El. Rdsch. 1895. 24. 239.)

Von der elektrotechnischen Gesellschaft in St. Boson in Frankreich sind in den Behandlungsmethoden der in der Elektrolyse von Salzlösungen frei werdenden Produkte einige Verbesserungen eingeführt worden. Das Chlor und die Natronlösung, welche ausserhalb des elektrolytischen Apparates zusammengebracht werden, werden zur Herstellung von überchlorsaurem Natron benutzt, oder das frei werdende Chlor wird zur Herstellung anderer nützlicher Verbindungen verwendet, während die kaustische Natronlösung besonders behandelt wird. Im letzteren Falle wird die Natronlauge mit Bleiglätte gemischt und bei der mechanischen Behandlung erwärmt; in die heisse Lösung wird Kohlensäure geleitet, worauf das Bleiweiss mittels Filterpressen abgeschieden wird. In die abgelaufene alkalische Lösung wird nochmals Kohlensäure geleitet, wodurch in der Chlornatriumlösung lösliches doppelkohlensaures Blei ausgefällt wird; zuletzt wird die Mutterlauge in den elektrischen Apparat zurückgeführt.

Sehr reines Aluminium-Metall. (El. Rdsch. 1895.)

Roger in Paris stellt dasselbe auf elektrolytischem Wege bei angeblich geringem Kraftbedarf in der Weise her, dass Aluminiumhydroxyd oder das diese Verbindung darstellende Mineral Bauxit in Natronlauge gelöst, mithin eine basische Lösung von Aluminiumoxyd erhalten wird, die in ein nicht leitendes Gefäss gegeben wird, auf dessen Boden sich Quecksilber befindet. Dieses bildet die Anode, während die Kathode aus einer mit Bauxit versetzten, in die basische Lösung eintauchende Kohle gebildet wird. Beim Durchleiten des elektrischen Stromes tritt das Aluminium der Lösung an das Quecksilber, damit ein Amalgam bildend, während das gleichzeitig freiwerdende Natriummetall mit dem Bauxit der Kohlenkathode zu basischem Aluminiumoxyd zusammentritt und die elektrolytische Lösung wieder ergänzt. Das Aluminiumamalgam wird durch Destillation in seine Bestandteile, Aluminium-Metall und Quecksilber, zerlegt und letzteres von Neuem wieder benutzt.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Fig. 19

Elektrodenplatte für Planté-Sammler. George René Blot in Paris. D. R. P. 82238.

Diese Elektrodenplatte, bei welcher das Werfen der Platte beim Laden und Entladen des Sammlers vermieden werden soll, besteht aus einer Anzahl von auf nicht formierbare Metallstücke aufgewickelten, webschützenartigen Spulen aus abwechselnd platten und gewellten Bleibändern. Dieselben werden erst in den die Stromzuführung vermittelnden Metallrahmen eingesetzt, nachdem sie einzeln bis zur grösstmöglichen Ausdehnung formiert worden sind.

Verfahren zur gleichförmigen Erwärmung von langen Metallgegenständen auf elektrischem Wege. William Holland jr. in Sparbrook bei Birmingham, England. D. R. P. 82662.

Die zu erhitzenden Gegenstände werden durch ein isoliertes metallisches Rohr u. dergl. von grösserem Querschnitt als der zu erwärmende Gegenstand besitzt, derart hindurchgeführt, dass sie dasselbe berühren, um eine gleichmässige Erwärmung des Gegenstandes unabhängig von dessen etwa wechselnden Querschnitt zu erzielen.

Vorrichtung zur Gewinnung von Metallen auf elektrolytischem Wege. Thomas T. Oliver in Chicago. D. R. P. 82611.

Vorliegende Erfindung betrifft einen Apparat zur Gewinnung von Metall aus geschmolzenem Erz oder anderem Rohgut, wobei die geschmolzene Masse, die mit dem positiven Pole einer Elektrizitätsquelle verbunden ist, über einen Körper geführt wird, der den negativen Pol bildet. Auf diese Kathode wird das in der geschmolzenen Masse enthaltene Metall niedergeschlagen und bleibt auf derselben haften; die Schlacke fliesst ab.

Mit diesem Abscheideapparat kann ein vorbereitender Schmelz- und Metallscheide-Apparat verbunden werden, in welchem das zu behandelnde Material der Hitze des elektrischen Lichtbogens unterworfen und von derselben geschmolzen wird, so dass das erste Schmelzen und Abscheiden und die folgenden Abscheidephasen einen einzigen fortlaufenden Prozess bilden.

In den beiliegenden Zeichnungen zeigt:

Fig. 20 den Apparat im Vertikalschnitt nach Linie x-x der Fig. 21,

Fig. 21 denselben im Horizontalschnitt nach Linie x^1-x^1 der Fig. 20,

Fig. 22 denselben im Vertikallängsschnitt nach Linie x^2-x^2 der Fig. 21;

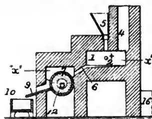
Fig. 23 zeigt in vergrössertem Massstabe die kegelförmige Kathode im Schnitt;

Fig. 24 ist ein Vertikalschnitt entsprechend der Fig. 20, jedoch nach Linie x^3-x^3 der Fig. 21.

1 stellt die Schmelzkammer eines Ofens dar, in welchem Erze oder Metall enthaltende Verbindungen von der Hitze eines elektrischen Lichtbogens geschmolzen werden, der zwischen den positiven und negativen Polen 2 und 3 eines elektrischen Stromerzeugers, der in der Zeichnung nicht dargestellt ist, hervorgebracht wird.

Die Schmelzkammer ist mit einem Schornstein oder Fuchs 4 versehen, der den Gasen und Dämpfen, die bei dem Schmelzprozess erzeugt werden, als Abzug dient, ferner mit einer Beschickungsöffnung 5 und einer seitlichen Öffnung 6 zum Ablassen des geschmolzenen Materials.

Zur Regelung des Stromes wird in den Stromkreis ein Widerstandskasten 16 von beliebiger oder bekannter Konstruktion eingeschaltet, durch dessen Einstellung der


Fig. 20.

Strom so reguliert wird, dass verschiedene Hitzegrade im Lichtbogen hergestellt werden können.

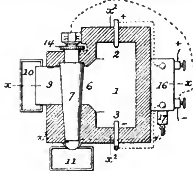
Hierdurch lässt sich eine Saigerung von Metallen verschiedenen Schmelzpunktes herbeiführen.

Die geschmolzene Masse, welche an dem Auslass 6 aus der Kammer 1 ausfliesst, gelangt in den eingangs zuerst erwähnten Apparat.

Dieser ist folgendermassen eingerichtet:

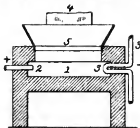
In einem geeigneten Gehäuse ist ein Metallkörper 7 gelagert. Die Natur der Metalle, aus welchen dieser Körper 7 zusammengesetzt wird, richtet sich nach dem Zweck, zu welchem er verwendet werden soll.

Soll er zum Auffangen von elektrolytisch auf ihn niedergeschlagenem Silber oder Gold dienen, so wird er aus Aluminiumbronze hergestellt (95 pCt. Kupfer und 5 pCt. Aluminium); für andere Metalle wird er


Fig. 21.

aus Aluminiumstahl hergestellt (95 pCt. Stahl und 5 pCt. Aluminium).

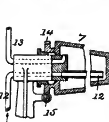
Damit der Apparat kontinuierlich arbeiten kann, wird der Körper 7 als Trommel oder Zylinder ausgebildet, der sich vorteilhaft von einem Ende nach dem anderen verjüngt und in den gegenüberliegenden Wan-

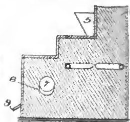

Fig. 22.

den des Gehäuses gelagert ist, so dass er gedreht werden kann, wobei er bestrebt ist, die Rückstände zu seinem schmaleren Ende hinzuführen, wo dieselben durch eine darunter befindliche Öffnung 8 in der anstossenden Wandung des Gehäuses entfernt werden.

Während der Apparat arbeitet, kann der Trommel oder dem Zylinder, z. B. durch ein auf der Trommelwelle sitzendes Schraubengetriebe 14 und eine endlose Schraube 15, eine ununterbrochene Drehbewegung erteilt werden.

Das Metall kann, sobald es sich auf der Trommel niederschlägt, von dieser mittels eines Schabers 9 ent-


Fig. 23.


Fig. 24.

fernt werden, worauf es in einen Behälter 10 gelangt während die Rückstände an dem schmaleren Ende der Trommel durch die Auslassöffnung 8 einem Behälter 11 zugeführt werden. Während des Arbeitsganges ist die Trommel 7 vorteilhaft einer künstlichen Abkühlung zu unterwerfen, und zwar wird dies in der Weise bewirkt, dass man einen Strom Wasser durch dieselbe hindurchführt. Hierzu verwendet man Rohre 12 und 13, die, wie aus Fig. 23 ersichtlich, mit dem Innern der Trommel und einem, in der Zeichnung nicht dargestellten Wasserbehälter in Verbindung stehen.

In gleicher Weise kann die Elektrode 3 vor einem Überhitzen durch Zuführung von Wasser bewahrt werden. Die Elektrode wird zu diesem Zwecke hohl hergestellt.

Der den Körper 7 enthaltene Apparat kann indessen auch selbständig verwendet werden, in welchem Falle ihm die in der Kammer 1 eines anderen elektrisch oder auf andere Art erwärmten Ofens geschmolzene Masse zugeführt wird.

In diesem Falle müssen natürlich Einrichtungen vorgesehen werden, um die in die Kammer, welche

die Trommel 7 einschliesst, eintretende geschmolzene Masse mit einem positiven Pol verbinden zu können.

Verfahren zum Härten von Sägeblättern auf elektrischem Wege. John Platt in Cleckheaton, Yorkshire, England. D. R. P. 82690.

Die Sägeblätter werden unterhalb des Spiegels einer nicht leitenden Flüssigkeit zwischen den Polen einer Elektrizitätsquelle, von denen der eine nur die Zahnspitzen berührt, entlang bewegt, zum Zwecke, nur die Spitzen der Zähne zu erhitzen und darauf abzuschrecken. Zur Ausführung dieses Verfahrens wird der eine Pol

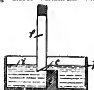


Fig. 25.

von einem im Innern des zur Aufnahme der Flüssigkeit *i* dienenden Troges *k* angebrachten Block *c* mit Rinne zur Führung des Sägeblattes *c* und der andere Pol von einem beweglichen Arm *f* gebildet, dessen Ende nur die Zahnspitzen berührt.

Vorrichtung zur periodischen Summierung der Ausschläge elektrischer Messinstrumente. Hartmann & Braun, Bockenheim-Frankfurt a/M. D. R. P. 82994.

Die absatzweise Zählung wird hier in folgender Weise bewerkstelligt. Von der Sekundenachse *U* eines Uhrwerkes wird durch Getriebe *u s* eine Spindel *S* beständig in Drehung versetzt. Durch eine Friktionsscheibe *f* wird diese Drehung auf eine Scheibe *a* übertragen, welche mit der Achse *A* des beweglichen Systems des Messgerätes verbunden ist und dasselbe in die Nulllage periodisch zurückführt. Bei der Zurückführung nimmt die Drehscheibe *a* die dem Zählwerk *Z* angehörige Friktionsscheibe *s* mit. Die gleichzeitige Kuppelung der beiden Scheiben *f* und *s* mit *a* wird durch zwei auf der Uhrwerksachse *U* sitzende Excenter *e* bewirkt, die ein periodisches Nähern und Entfernen der pendelnd gelagerten Scheiben *f* und *s* von *a* veranlassen,

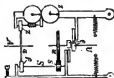


Fig. 26.



Fig. 27.

ohne dass hierbei das Triebwerk *u s* ausser Eingriff kommt. Der Ausschnitt *y* der Drehscheibe *a* (Fig. 27) bezweckt, ein rasches Entkuppeln zu bewirken, sobald der Zeiger seine Nullstellung erreicht hat.

Verfahren zur Heizung von Thermosäulen. Friedrich Grünewald in Berlin. D. R. P. 84183.

Verfahren zum Heizen von Thermosäulen, darin bestehend, dass in die mit Wärmeschutzmasse umgebene Säule ausserhalb derselben erwärmte Bolzen eingeführt werden.

Metallisierverfahren. Louis Boudreaux in Paris. D. R. P. 84235.

Im Gegensatz zu dem bisherigen Herstellungsverfahren von galvanoplastischen Formen aus formbarem Material, wie Wachs, Guttapercha u. dergl., die erst nach dem Abformen mit aufgestäubtem Metall bezw. Graphitpulver leitend gemacht werden, erfolgt nach dem neuen Verfahren das Leitendmachen der Oberfläche der Formplatten vor dem Abformen.

Man verfährt hierbei zweckmässig in der Weise, dass man die Formplatten vor dem Aufstäuben des Bronzepulvers mit einem Lösungsmittel behandelt, oder durch Erwärmen klebrig macht. Unter diesen Umständen haftet das Pulver sehr fest auf der Masse, so dass letztere behufs Formung gepresst werden kann, ohne dass sich hierdurch das Metallpulver wieder ablöst.

Verfahren zur Herstellung von Metallüberzügen durch Kontakt. Basse und Selve in Altena i. W. D. R. P. 84298.

Statt des bisher benutzten Zinkes wird bei dem gewöhnlichen Kontaktverfahren Aluminium benutzt. Die auf diese Weise erhaltenen Metallüberzüge zeichnen sich besonders bei Vernickelungen und Verkupferungen durch hohen Glanz aus und bedürfen deshalb keiner weiteren Behandlung mehr.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Grunmach, Prof. Dr. Leo: Lehrbuch der magnetischen und elektrischen Masseinheiten und Messapparate mit 342 Holzschnitten und vielen Tabellen. Stuttgart 1895. Verlag F. Enke. Preis 16 M.

Nachdem jetzt durch die internationalen Beschlüsse das absolute Masssystem zu einem gewissen Abschluss gekommen, ist ein Buch mit Freude zu begrüssen, das in klarer übersichtlicher Weise die physikalischen Grundlagen für dieses Masssystem entwickelt und dadurch dem Praktiker auf dem Gebiete der Elektrotechnik, wie auf demjenigen der Elektrochemie die Gelegenheit bietet, sich ohne längeres Studium eine eingehendere Kenntnis dieses für ihn unentbehrlichen Zweiges anzueignen. Die langjährigen praktischen Erfahrungen des Verf. auf dem Gebiete der Messkunde sowohl als Dozent, wie auch im Unterrichte der Laboranten des physikalischen Instituts der technischen Hochschule in Charlottenburg sind der Darstellung sehr zu Gute gekommen. Berücksichtigt sind in erster Linie nur die genaue Resultate liefernden Messmethoden; doch wäre eine Aufnahme der schnell auszuführenden technischen Methoden, sowie eine Beschreibung der dazu hauptsächlich gebrauchten Apparate in späteren Auflagen sehr empfehlenswert. Die reiche Ausstattung durch Abbildungen der zu den Messungen nötigen Apparate sowie deren Anordnung erhöht die Anschaulichkeit in hohem Masse.

J. H. van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume. Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit einem Vorworte von Dr. J. Wislicenus. Braunschweig 1894. Verlag F. Vieweg & Sohn. Preis 4 M.

Verf. hat in einfacher, sehr gedrungener Darstellung die wesentlichsten Fortschritte dargestellt, die die Le-Beil-Vant' Hoffsche Anschauung über die räumliche Gestalt des Kohlenstoff- und Stickstoffatoms der Chemie gebracht hat. Das Studium dieses Buches des für die Ausbildung der Theorie der Lösungen so hervorragend wirkenden Verfassers wird, wenn auch sein Inhalt dem Elektrochemiker ferner liegt, doch mittelbar um so anregender wirken können, als ja die Vorstellung über die

räumliche Bindung der Atome im Molekül auch für den Verf. den Anstoss zu seinen grundlegenden Entwicklungen über die Kräfte zwischen den Teilchen in Lösungen gegeben hat. Es ist daher wohl zu erwarten, dass der Fortschritt in der Erkenntnis der stereochemischen Beziehungen auch auf die noch in vollem Fluss befindlichen Anschauungen über die zwischen den Jonen, den unzersetzten Molekülen und dem Lösungsmittel wirkenden Kräfte befruchtend einwirken wird. Es sei noch auf eine gewisse Analogie der stereochemisch so wichtigen Lactonbildung mit den vielfach in Lösungen in Erscheinung tretenden Umwandlungen durch labile Bindungen hingewiesen, die zu wechselnden Associations- und Dissociationserscheinungen führen können.

ALLGEMEINES.

Neue Akkumulatorenkästen. In neuerer Zeit ist für Akkumulatorenkästen ein neues Material aufgetaucht das nach den bisherigen Versuchen besondere Aufmerksamkeit beanspruchen darf.

Dasselbe, vom Erfinder Kleinsteuber „Ambroin" genannt, besteht aus Kopalharzen in Verbindung mit Faserstoffen. Die Kopalharze sind bekanntlich ausserordentlich verschieden in Farbe, Härte und Schmelzbarkeit, auch verhalten sich diese den Säuren wie Alkalien gegenüber ausserordentlich abweichend. Aus diesem Grunde liessen sich Kopale bisher für vorliegende Zwecke überhaupt nicht verwenden. Beim Ambroin sind die Kopalharze bezüglich ihrer Säurefestigkeit sorgfältig ausgewählt, durch ein besonderes Verfahren legiert und werden mit säurefesten Farbestoffen kombiniert. Diese Mischung wird getrocknet und durch Schmelzung und Pressung in Formen gebracht. Da das Material an und für sich nur aus säurefesten Theilen besteht, und die Kopale im Gegensatz zu Gummiharzen und Celluloid nicht hygroscopisch sind, so ist daraus ersichtlich, dass das Ambroin absolut säurefest ist. Die königliche chemisch-technische Versuchsanstalt in Berlin hat bezüglich Säurefestigkeit und Isolierfähigkeit die günstigsten Resultate erzielt. Von Wichtigkeit sind folgende Vergleichszahlen: Hartgummi und Celluloid erweichen bereits in auf 70° C. erhitztem Wasser; Celluloid brennt mit rapider Flammenentwicklung bei einer Flammenhitze von 110° C, Hartgummi brennt lebhaft, sobald eine Flammenhitze von 180° C darauf einwirkt. Ambroin dagegen entzündet sich erst bei längerer Einwirkung einer Flamme von 380° C, und schädigt selbst die dauernde Einwirkung von siedendem Wasser nicht im Geringsten die für Säuregefässe gefertigte Spezialqualität.

Das neue Material für Akkumulatorengefässe hat ein specifisches Gewicht von 1 . 4 (gegenüber 11 . 1 für Blei), was speziell für transportable Akkumulatoren umsomehr ins Gewicht fällt, als dabei eine Holzumkleidung unnötig und schon eine sehr geringe Wandstärke anwendbar ist.

Kleinere Gefässe lassen sich durch einfache heisse Pressung nahtlos herstellen, für die Anfertigung grösserer Gefässe ist die Eigenschaft des Ambroins von höchster Wichtigkeit, dass sich mehrere Stücke des Materials nahtfrei, vollkommen homogen zusammenschweissen lassen. Auf gleiche Weise lassen sich auch Griffe etc. an fertige Gefässe nachträglich anschweissen. Die Fabrikation erfolgt durch die Berliner Ambroinwerke Hermann Gumpel.

Die „elektrischen" Patente des Jahres 1894. Nach einer Mitteilung des „Electrician" wurden im Jahre 1894 in England 1130, in den Vereinigten Staaten 1704 und in Deutschland 481, zusammen also 3315 Patente über Erfindungen elektrischer Natur erteilt. Hiervon betreffen Primärbatterieen 96, Akkumulatoren 118, technische Elektrolyse 158 Patente. Ein einziger Erfinder meldete allein 127 Patente an.

Elektrische Desinfektionsanlage. Das englische Kriegsministerium hat die Firma Paterson & Cooper mit der Einrichtung einer Desinfektionsanlage (System Hermite) für das Netley-Hospital beauftragt; nach demselben System lässt Capstadt eine Anlage zur Erzeugung von elektrolysiertem Seewasser herstellen.

(„Electrical Review.")

Elektrisches Gerben. Nach der „Electrical Review" hat sich in Stockholm eine Gesellschaft unter dem Titel „Wernersborgs Leder-Industrie Co." gebildet, welche die schwedisch-norwegischen Patente von Groth auf ein elektrisches Gerbverfahren erwerben und ausbeuten will. Die Gesellschaft soll schon eine der bedeutendsten Gerbereien in Schweden gekauft haben, und es soll dort dieses Verfahren praktisch ausgenutzt werden.

Leitung aus Aluminium. „The Electrician" berichtet, dass die Societé Electro-Metallurgique kürzlich für Kraftübertragungszwecke auf den Werken von Grammont in Plaine und Pont de Cherny eine Leitung aus Aluminium geliefert hat.

Gewicht der Akkumulatoren. Nach dem „Engineering" bringt Durand das Gewicht von Akkumulatoren mit dem der Kohle in Vergleich (für Schiffsbewegung) und findet, dass in Akkumulatoren aufgespeicherte Energie 550mal so viel Gewicht und 220mal so viel Raum beansprucht, als die gleiche in Kohle aufgespeicherte Energie. (Die Zahlen sind annähernd richtig; ausser Betracht gelassen sind jedoch Gewicht und Raumanspruch der Dampfmaschinen, Kessel und Zubehör gegenüber dem Elektromotor, sowie der Mehrbedarf an Bedienungsmannschaft, welche die Zahlen wesentlich zu gunsten von Akkumulatoren beeinflussen werden.)

Die in dieser Nummer beschriebenen Röntgenschen Versuche werden von dem Physiker Herrn Spiess in der Gesellschaft Urania zu Berlin in abendlichen Vorträgen in glänzendster Weise vorgeführt. Wir wollen nicht verfehlen, unsere Leser hierauf aufmerksam zu machen.

PATENT-ÜBERSICHT.

Deutsche Patente.

Anmeldungen.

(Deutscher Reichsanzeiger vom 16. Dezember 1895 bis 16. Januar 1896.)

Kl. 21. B. 18043. Elektrodenrahmen für elektrische Sammler. — William Alfred Baxter, Buckland, Grays Inn Road, Middl., England. — Vom 2. April 1895.

Kl. 21. B. 18308. Röhrenförmige galvanische Batterie. — Edward Stanley Boynton, Brooklyn, V. St. A. — Vom 9. November 1895.

Kl. 21. D. 7063. Sammlerelektrode mit Entgasungseinrichtung; Zusatz zum Patent No. 84810. — Fritz Dannert und Johannes Zacharias, Berlin NW., Spenerstr. 30. — Vom 10. August 1895.

Kl. 21. E. 4449. Relais zur Einstellung des Nullpunktes bei Elektrizitätszählern. — Joseph Edmondson, Bradford, England. — Vom 28. Januar 1895.

Kl. 21. L. 8273. Herstellung von elektrischen Sammlern unter gleichzeitiger elektrolytischer Fällung eines im Elektrolyt enthaltenen Metalles. — Dr. Lorens Lucss, Hagen i. W. — Vom 7. August 1893.

Kl. 21. N. 3487. Verfahren zur Herstellung von Elektroden für elektrische Sammler. — Dr. R. Nithak, Nordhausen. — Vom 18. Mai 1895.

Kl. 21. O. 2330. Verfahren zur Herstellung von Elektrodenplatten für elektrische Sammelbatterien; Zusatz zum Patent No. 75349. — Société Germano-Suisse de l'accumulateur et des procédés Theryc-Oblasser, Freiburg, Schweiz. — Vom 10. Juli 1895.

Kl. 21. P. 7363. Verfahren zur Herstellung von Elektroden für elektrische Sammler. — Wilhelm Petschel, Missen bei Vetschau, und Paul Opits, Berlin W., Mauerstr. 8. — Vom 4. März 1895.

Kl. 26. L. 8117. Herstellung von Glühkörpern für Gasglühlicht auf elektrolytischem Wege. — Rudolf Langhans, Berlin O., Elisabethstrasse 12. — Vom 11. Dezember 1893.

Kl. 75. K. 13043. Verfahren zur Elektrolyse von Metallsalzen, deren elektropositiver Bestandteil mit Quecksilber Amalgam bildet. — Dr. Karl Kellner, Wien IX. — Vom 4. Juli 1895.

Erteilungen.

Kl. 21. No. 85198. Verfahren zur Darstellung von aromatischen Aldehydohydroxylaminen durch elektrolytische Reduktion von aromatischen Nitroaldehyden. — Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Elberfeld. — Vom 30. März 1895 ab.

Kl. 21. No. 85053. Verfahren zur Herstellung der wirksamen Masse für elektrische Sammler. — W. A. Boese, Berlin, Andreasstrasse 32. — Vom 19. Dezember 1893 ab.

Kl. 21. No. 85088. Elektrizitätszähler. — A. Peloux, Genf. — Vom 9. Mai 1895 ab.

Kl. 21. No. 85112. Gefässförmige Kohlenelektrode mit Schutzhülle. — C. Cudell, M. Cudell und J. Cudell, Aachen. — Vom 4. Februar 1894 ab.

Kl. 21. No. 85465. Elektrische Bogenlampe mit Regelung durch Solenoide. — A. Klein, Erlangen. — Vom 16. Juli 1895 ab.

Kl. 48. No. 85435. Verfahren zur Herstellung von Metallspiegeln auf elektrischem Wege. — H. Boas, Kiel, Phys. Institut der Kgl. Universität. — Vom 6. Februar 1895 ab.

Kl. 75. No. 85041. Verfahren zur Ausscheidung des Natrons aus der bei der Elektrolyse von Kochsalzlaugen erhaltenen Kathodenflüssigkeit. — Dr. C. Kellner, Hallein. — Vom 25. Dezember 1894 ab.

Kl. 75. No. 85103. Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff mittels dunkler elektrischer Entladung. — Siemens und Halske, Berlin W., Markgrafenstrasse 94. — Vom 3. August 1894 ab.

Kl. 75. No. 85154. Herstellung von Diaphragmenelektroden für elektrolytische Zwecke. — J. Hargreaves, Farnworth-in-Widness, Lancaster, und Th. Bird, Cressington b. Liverpool, Lancaster, England. — Vom 29. September 1893 ab.

Kl. 75. No. 85360. Elektrolyse von Salzlösungen mittels bewegter Quecksilber-Kathode. — Dr. C. Kellner, Hallein. — Vom 15. Dezember 1894 ab.

Übertragungen.

Kl. 49. No. 70348. Verfahren zur Herstellung von Bleistaub als Füllmasse für Sammlerelektroden. — Vom 2. März 1892 ab. — Uebertragen auf die Elektrizitäts-Gesellschaft Gelnhausen mit beschränkter Haftung, Gelnhausen.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21. No. 49040. Akkumulatorenplatten mit vollen oder durchlochten freistehenden Spitzen oder Erhöhungen auf den Stäben des Gitters. — E. Franke, Berlin S.O., Köpenickerstr. 151. — Vom 6. November 1895. — F. 2254.

Kl. 21. No. 49060. Schutzisolierung für dünne Batterie-Elektrodenplatten, bestehend aus durch Löcher hindurchgeflochtenem Asbest oder ähnlichem Material. — Wilhelm Petschel, Willibald-Alexisstr. 25, und Paul Opitz, Mauerstr. 8, Berlin. — Vom 18. November 1895. — P. 1923

Kl. 21. No. 49063. Bekleidungsleiste aus isolierendem Material zur Aufnahme elektrischer Leitungsdrähte. — Gebrüder Adt, Ensheim. — Vom 18. November 1895. — A. 1332.

Kl. 21. No. 49064. Elektrischer Doppelleiter mit Lufträumen von eckigem Querschnitt und versteifter Hülle. — Felten & Guilleaume, Carlswerk, Mülheim a. Rh. — Vom 18. November 1895. — F. 2283.

Kl. 21. No. 49065. Vorrichtung zum Halten der Platten in Batteriebehältern, gekennzeichnet durch Trennungsansätze an dem abnehmbaren Deckel einerseits und dem Boden bezw. Bodeneinsatz andererseits. — Wilhelm Petschel, Willibald-Alexisstr. 25, und Paul Opitz, Mauerstr. 8, Berlin. — Vom 18. November 1895. — P. 1922.

Kl. 21. No. 49066. Einbaugestell zum Halten von Elektrodenplatten für elektrische Sammler aus einem mit aufrechten Trennleisten oder Ansätzen versehenen Untersatz in Verbindung mit seitlichen aufrechten Kammständern. — Wilhelm Petschel, Willibald-Alexisstr. 25, und Paul Opitz, Mauerstr. 8, Berlin. Vom 18. November 1895. — P. 1924.

Kl. 21. No. 49280. Zur Plattenstützung in Akkumulatorzellen angebrachte Tragkämme mit in Ausschnitte des Zellenrandes greifenden Auflagerfortsätzen. — — Wilhelm Petschel und Paul Opitz in Berlin. — Vom 22. November 1895. — P. 1930.

Kl. 21. No. 49281. Perforierte Elektrodenplatten aus Kupfer bezw. Aluminium zur Verwendung in Sekundär-Batterien mit in chemisch reinem Wasser aufgelöstem Aluminiumerdehydrat und Aluminiumsulfat als Erregungsflüssigkeit. — Wilhelm Petschel und Paul Opitz, Berlin. — Vom 22. November 1895. — P. 1933.

Kl. 21. No. 49282. Säurebeständiger Verschlussdeckel für Akkumulatorengefässe mit angepresster oder angegossener flaschenhalsartiger Erhöhung bezw. Verlängerung der Füllöffnung. — Berl. Akkumulatorenfabrik S. Hammacher, Berlin O., Andreasstr. 32. Vom 22. November 1895. — B. 5318.

Kl. 21. No. 49283. Bleiträger für Akkumulatorenplatten mit nietschaftähnlichen Erhöhungen oder Putzen. — Berl. Akkumulatorenfabrik S. Hammacher, Berlin O., Andreasstr. 32. — Vom 22. November 1895. — B. 5320.

Kl. 21. No. 49296. Gleichzeitig als Transportkasten dienendes Schutzgehäuse für Sekundärbatterien mit abklappbaren und an der Bodenplatte zu verschraubenden Seitenwänden. — Wilhelm Petschel und Paul Opitz, Berlin. — Vom 23. November 1895. — P. 1935.

Kl. 21. No. 49325. Elektrode für Primärelemente aus einem um einen Kohlenstab gepressten Zylinder aus Graphit und Pyrolusit mit Diaphragmagewebe und oberem und unterem Rotierring. — J. W. O. Stahl, Berlin C., Brüderstr. 5. — Vom 13. November 1895. St. 1437.

Kl. 21. No. 49424. Elektrodenplatte für elektrische Sammler mit undurchbrochenem Kern und zu beiden

Seiten desselben angeordneten, nach innen erweiterten Zellen zur Aufnahme der wirksamen Masse. — Hermann Gebler, Pirna. — Vom 20. August 1895. — G. 2438

Kl. 21. No. 49594. Akkumulatorengefäss mit Stützrippen am Boden. — Hermann Gumpel, Berlin N.W., Unter den Linden 45. — Vom 2. Dezember 1895. — G. 2640.

Kl. 21. No. 49879. Von einer oberen und unteren Tragleiste mit Mittelpfosten gebildeter Plattenhalter aus Isoliermaterial für Doppelelektroden für Akkumulatoren. — Wilhelm Petschel und Paul Opitz, Berlin. — Vom 7. Dezember 1895. — P. 195.

Kl. 21. No. 50036. Diaphragma für elektrische Säulen mit einem am unteren Rande desselben vorgesehenen Napf zur Aufnahme der Zinkelektrode. — Isidore van Bunnen, Brüssel. — Vom 25. November 1895. — B. 5345.

Kl. 21. No. 50119. Durch Glasgewebe isolierte Sammlerelektroden. — J. Ph. C. Marschner, Berlin, Friedrichstr. 47. — Vom 12. Dezember 1895. — M. 3509.

Kl. 21. No. 50418. Selbstthätige Naebfüllvorrichtung für galvanische Elemente aus einem mit der Halsöffnung in die Flüssigkeit tauchenden, durch mit der Kohlenklemme verbundenes Drahtgestell getragenen Gefäss. — B. Egger & Co., Wien. — Vom 13. Mai 1595. — E. 1136.

Kl. 21. No. 50240. Elektrodenplatte mit ziekzekförmigen Bändern und an den Längsrippen vorgesehenen, keilförmigen Ansätzen. — F. W. Sebneider und Elektrisitätswerke Triberg, C. Meissner & Co., Triberg. — Vom 23. August 1895. — Sch. 3630.

Umschreibungen.

Kl. 21. No. 6915. Elektroden für Sammelbatterien u.s.w. — Umgeschrieben auf Dr. Wilhelm Majert, Grünau, Mark.

Verlängerung der Schutsfrist.

Kl. 21. No. 9657. Glockenisolator u.s.w. — G. Fleischhauer, Magdeburg-Neustadt. — Vom 26. November 1892. — F. 464.

Kl. 21. No. 10924. Thonzelle für Elemente u.s.w. — S. Siedle & Söhne, Furtwangen. — Vom 16. Januar 1893. — S. 500.

(Aufgestellt durch das Patent- und technische Bureau von C. Gronert in Berlin.)

Wir machen auf den dieser Nummer beiliegenden Prospekt des Technikum Mittweida noch besonders aufmerksam.

Fischers technologischer Verlag M. Krayn, Berlin W. 9. — Druck von Theodor Hofmann, Gera (Reuss).

Elektrochemische Zeitschrift.

Heft 12. 1896.

FABRIKATION VON ALKALI NACH DEM HARGREAVES-BIRD-SYSTEM DURCH ELEKTROLYSE.

Von *James Hargreaves.*

Die Zersetzung von Salzlösungen durch Elektrolyse ist jetzt ein häufiger Gegenstand der Erörterungen; aber ihre Anwendung ist durch die vermeintliche Unmöglichkeit, die Produkte getrennt zu erhalten sowie durch die Schaffung von Sekundärprodukten, wie Hypochloriten und Chloraten, aufgehalten worden, ausgenommen bei Anwendung von Quecksilber als Kathode. Die Sekundärprodukte sind wertvoll, wenn sie am gewünschten Platz und in der gewünschten Beschaffenheit auftreten, sonst kommen sie unter die Bezeichnung, die ihnen Lord Palmerston als „Schmutz" gegeben hat. Die Produktion dieser Nebenprodukte absorbiert auch elektrische Energie, welche besser zur Hervorbringung der gewünschten Stoffe verwendet würde. Um diese Missstände zu vermeiden, wurden poröse Diaphragmen angewandt, aber nur mit teilweisem Erfolg. In dem Maase, als sich das Salz unter Bildung von Alkali zersetzte, wurde der Strom schwächer und schwächer, so, dass in dem Momente, in dem ein verwendungswürdiger Grad von Reinheit erhalten war, die elektrochemische Wirkung fast Null wurde; hingegen war die unerwünschte Nebenreaktion der Wasserzersetzung vollständig genug. Es war daher nötig, das Verfahren zu beendigen, während noch ein grosser Teil des Salzes unzersetzt zurückblieb. Die Anwesenheit einer grossen Salzmenge musste entweder mit in den Kauf genommen werden, oder ihre Entfernung musste durch langsame und kostspielige Methoden bewirkt werden. Die ständige Wiederkehr dieser Resultate war entmuthigend genug, um aber die Sache noch hoffnungsloser zu machen, ist durch mathematische Berechnungen, welche sich auf das Gesetz der Wahrscheinlichkeit gründeten, „bewiesen" worden, dass es in der Natur der Dinge lag und demnach unmöglich war, günstigere Resultate zu erhalten. So hat z. B. eine der ersten Autoritäten auf diesem Gebiete der chemischen Technologie uns Formeln angegeben, um das Verhältnis dieser Abnahme der Stromwirkung zu berechnen und hat auch die Resultate dieser Berechnungen in Tabellen zusammengestellt. Diese Tabellen zeigen bei Annahme der günstigsten Grundlage, dass, um eine Lösung, welche hundert Moleküle tadellose Soda auf 25 Moleküle unzersetztes Salz enthält, hervorzubringen, die thatsächliche Stromwirkung 50% nicht erreichen kann und in dem Momente, in dem obige Verhältnisse erreicht sind, beträgt die Stromwirkung nur 20% und nimmt ständig weiter ab. In dem Moment, in welchem reines Salz erhalten wird, ist sie vollständig Null. Dieses ohne Berücksichtigung der Energie, welche bei der Bildung von Hyperchloriten und Chloraten verschwendet wurde.

Angenommen die Richtigkeit der Hypothese, so sind auch die aus derselben hervorgehenden Berechnungen und Ableitungen vollkommen korrekt. Darnach wäre die praktische Fabrikation von Alkali und Chlor auf dem Wege der Elektrolyse zu unvermeidlichem Fehlschlagen bestimmt. Ich glaube aber, es kann zugegeben werden, dass es keiner geringen Kühnheit bedarf, um das Problem gegenüber solch gewichtigen Autoritäten anzugreifen. Die als gültig angenommene Hypothese ist eben nur eine von den vielen, welche in gleich guter Weise die Erscheinung erklären und einige von diesen thun dies sogar noch besser.

Mein Mitarbeiter war glücklicher Weise der verstorbene Herr Thomas Bird, ein Mann von unbegrenzter Energie, verbunden mit grosser technischer Schulung und hoher Geschicklichkeit. Mit diesen Eigenschaften waren grosse Fruchtbarkeit in Bezug auf das Finden von Hilfsquellen und eine Liebe zur Wahrheit um ihrer selbst willen verbunden, in einem Maase, wie man sie selten bei ein und derselben Person vereinigt findet. Seine Neigung zur Einsamkeit und Abneigung gegen die Öffentlichkeit hielten ihn vom öffentlichen Auftreten zurück. Er starb auf der Suche nach wissenschaftlicher Wahrheit; sein Ende wurde beschleunigt durch die Last der über-

nommenen Arbeiten und ehe er sein 40. Jahr vollendet hatte, war sein Kampf für die Wissenschaft zu Ende. Es wird es mir Niemand verargen, dass ich hier einem gefallenen Kameraden einige Worte der Erinnerung weihe.

Unsere gemeinschaftlichen Versuche begannen im Jahre 1890.

Es wurden Vorversuche gemacht, um über die Erfolge oder Misserfolge der verschiedenen bis dahin vorgeschlagenen Systeme klar zu werden. Da war es in erster Linie ein System, welches unter Zuhilfenahme von Quecksilberkathoden arbeitete, welches auf den ersten Blick sehr ermuthigend schien, aber bei Berechnung der Menge Quecksilber, welche unvermeidlicherweise mit dem sich entwickelnden Wasserstoff mitgerissen wurde, wurde es klar, dass dieser Verlust die Produktionskosten beträchtlich vermehrte. Unsere Abneigung dem gegenüber wurde von anderer Seite durch Versuche vollauf bestätigt, welche einen Verlust von Quecksilber verzeichneten, der unsere Erwartungen noch übertraf. Dies war aber noch nicht der ernsteste Teil der Frage. Die Einwirkung auf die Gesundheit der Arbeiter und der Bewohner der Nachbarschaft würden von keiner Autorität auf dem Gebiete der Hygiene geduldet werden, welche Gelegenheit hätte, die Erfolge davon zu sehen. Selbst wenn der Prozess überhaupt keine Kosten verursachen würde, würde er in Anbetracht der ruinierten Gesundheit derjenigen, welche unter dem Einfluss der Quecksilberdämpfe leiden, noch zu teuer sein. In Anbetracht dessen erklärte Herr **Bird** entschieden, dass er seinen Namen niemals zu einer Sache hergeben würde, welche seine Mitmenschen derartig schädigen könnte, und ich stimme hierin vollständig mit ihm überein.

Ich übergehe die fehlgeschlagenen Versuche und getäuschten Erwartungen.

Wir nahmen zum Schluss unsere Zuflucht zum Gebrauch einer Kathode aus einem offenen Gewebe, welche in Berührung mit einem Diaphragma gebracht wurde, jedoch ohne dass ein Eintauchen in eine Flüssigkeit stattfand. Die einzige Flüssigkeit, welche zur Anwendung kam, war die, welche durch kapillare Anziehung adhärierte, oder welche in einem sehr dünnen Strom über die Oberfläche der Kathode und des Diaphragmas rann. Dieses erforderte eine gasförmige Grenze in enger Berührung mit der Kathode und erleichterte den Gebrauch der Luft oder von Gasen als Hülfsreagenzien. Die nächste Schwierigkeit bestand darin, ein passendes Diaphragma herzustellen, und es gelang uns zuletzt, ein solches zu erzielen, welches nur 3 Moleküle unzersetztes Salz auf 10,000 Moleküle Alkali ergab; bei einer Stromwirkung von 92 %. Dies war natürlich das Resultat eines Laboratorium-Versuches und es lässt sich nicht erwarten, dass solche Resultate auch im Fabrikbetriebe erhalten werden; aber es genügte, zu zeigen, dass einige sehr bestimmt aufgestellte Behauptungen über die Gesetze der Elektrolyse einer nochmaligen gründlichen Bearbeitung bedürften.

Unser nächster Schritt war die Herstellung grösserer Zellen. Eine Seite des Diaphragmas ist nicht untergetaucht, ebenso die Kathode. Dies giebt die Sicherheit, dass keine grosse Menge von Sodalösung an der Kathodenseite auftreten kann. Die Sodalösung kann deshalb nicht so leicht durch einfachen osmotischen Druck in die Anoden-Abteilung gelangen. Der hydrostatische Druck in der Anoden-Abteilung widersteht ebenfalls dem Bestreben der Soda in diese Richtung zu diffundieren. In Folge dessen ist das Alkali, wenn es einmal erhalten ist, rein. Der hydrostatische Druck unterstützt das Kathion bei seiner Bewegung gegen die Kathode, so dass in der That die Grahamsche und die elektrische Osmose in derselben Richtung wirken. In der gewöhnlichen Zelle mit porösen Abteilungen geht die Grahamsche Osmose ständig in beiden Richtungen vor sich, ohne einen Widerstand zu finden und so wird ein Teil des Alkalis wiederholt gewonnen und dann wieder verloren. Bis die gegenseitigen Beträge der Grahamschen und elektrischen Osmose durch Messungen genau quantitativ festgestellt sind, können wir nur erraten, welchen Anteil jeder dieser Faktoren hat. Gegenwärtig muss es genügen, zu wissen, dass wir, ohne uns in die theoretische Seite der Diffussion zu vertiefen, zu nicht vorgesehenen Resultaten kommen, welche wirklich als unmöglich erklärt wurden. Es zeigt eine seltsame Nachlässigkeit von Seite der „Orthodoxen", dass sie der Rolle der einfachen oder Grahamschen Osmose so wenig Aufmerksamkeit zollen.

Ich las, wenn mich mein Gedächtnis nicht trügt, im Jahre 1885 Dr. **Lodges** Report on Elektrolysis to the British Association. Auf 50 Seiten des Stoffes sind nur 3 Zeilen der Frage der Grahamschen Osmose gewidmet. Es ist die nicht richtige Würdigung der Rolle, welche die Grahamsche Osmose spielt, welche zu so vielen Vermutungen über die Wanderungen der Ionen und zu mathematischen Ableitungen über diese angenommenen Voraussetzungen Anlass gegeben hat. Zufälligerweise stellen sich die Resultate als Folge der Grahamschen Osmose in vielen Fällen so, dass sie diese Annahmen zu bestätigen scheinen, während es in der That nur ein zufälliges Zusammentreffen ist und nicht einmal immer dieses. Es ist eine Eigenschaft dieses zu-

fälligen Zusammentreffens, dass diese Ableitungen als der Ausdruck eines unantastbaren elektrolytischen Gesetzes ausgelegt worden sind und dass, trotz der absoluten Unmöglichkeit, einen praktisch verwendbaren Grad der Reinheit durch das Anbringen eines Diaphragmas zu erhalten, diesen Anschauungen so viel Vertrauen geschenkt worden ist.

Es muss indessen nicht angenommen werden, dass jede Art von porösen Diaphragmen brauchbar ist. Wir hatten Gelegenheit, dies durch Herstellung und Prüfung verschiedener Tausende von Diaphragmen auf Dauerhaftigkeit, Reinheit des Produktes, Stromwirkung, Widerstand u. s. w. zu erfahren. Das Diaphragma muss keinesweges im gewöhnlichen Sinne des Wortes porös sein. Mit einem richtigen Diaphragma kann eine Zelle wochenlang vollgefüllt, entweder mit Wasser oder mit Salzwasser stehen und nicht ein Tropfen wird durchdringen. Sobald jedoch der Strom geschlossen wird, beginnt sofort die Diffusion des Alkalis. Wenn das Diaphragma ausläuft, ist es selbstverständlich, dass man ein unreines Produkt erhält. Im Fall eines solchen Auslaufens ist selbstverständlich unzersetztes Salz in Berührung mit der Kathode. Der Prozess hängt also in der That von der Herstellung eines Diaphragmas von der richtigen Textur ab. Es würde leicht sein, Diaphragmen herzustellen, welche die orthodoxe Hypothese vollständig zu beweisen scheinen, und ebenso leicht würde es sein, andere herzustellen, welche derselben vollkommen widersprechen. Eine so leicht zu bestätigende und zu widerlegende Hypothese stellt keinen soliden Arbeitsgrund dar, auf den ein Technologe bauen kann. Es mag für akademische Studenten dienlich sein, hierüber zu streiten, aber der Gewinn oder Verlust eines Vermögens hängt von dem guten oder schlechten Blick des Technologen ab und dieser kann sich nicht Phantasieen hingeben, selbst wenn er wollte. Für ihn ist die Stellungnahme zu einer Hypothese gleichsam ein Führer für die Vollendung seines Werkes. Wenn ihn diese auch nur in einem Punkte auf einen falschen Weg führt, so ist er berechtigt, der gesammten Hypothese zu misstrauen. Alles, was uns ex cathedra gelehrt wurde, lässt uns erwarten, dass mit solch einer Undichtigkeit eine geringere Spannung nötig sein würde oder dass eine grössere Stromwirkung erhalten würde.

Thatsache ist es jedoch, dass mit Diaphragmen von richtiger Textur dies nur in begrenztem Masse der Fall ist. Die ganze Wirkung ist nicht grösser als wie diejenige, die sich durch die gesteigerte Trennung, welche aus der Porösität des Diaphragmas hervorgeht, erklären lässt und sie ist nur im geringen Masse, wenn überhaupt, dem an der Kathode vorhandenen unzersetzten Salz zuzuschreiben. An die nicht eingetauchte Kathode hängt sich kein Wasserstoff an. Es entsteht infolge dessen kein hydrostatischer Druck, noch dringt Flüssigkeit zwischen die Kathode und die umgebenden Gase. Es ist nur eine Folgerung aus dem Dalton'schen Gesetz, dass in solch einem Falle aller Wasserstoff, welcher unoxydiert bleibt [geringe Oxydation tritt unter gewissen Umständen ein], in die andern umgebenden Gase diffundieren würde und das dynamische Aequivalent dieser mechanischen Arbeit wird zum Teil in Form geringerer Spannung wieder erlangt. Ich weiss wohl, dass einige der hier ausgesprochenen Ansichten nicht orthodox sind und ich nehme dieselben nur als mögliche Erklärungen einiger derjenigen Resultate an, welche die orthodoxe Hypothese nicht voraussieht. Ich würde es vorgezogen haben, dieselben überhaupt zu vermeiden und habe dieselben nur zu dem Zwecke vorgebracht, um Fragen, welche sonst gestellt werden könnten, vorzubeugen.

Es giebt zwei Grundgesetze der Elektrolyse, welche wir als feststehend annehmen dürfen. Das erste ist das Faraday'sche Gesetz über die direkten Beziehungen und Äquivalente zwischen dem angewendeten Strom und den elektrolysierten Produkten. Das zweite ist dasjenige von der Äquivalenz und Beziehung zwischen der Bildungswärme und der E. M. K. der Zersetzung. Hierzu kommt noch das Ohm'sche Gesetz, welches indessen sich mehr auf die elektrolytische Leitfähigkeit als auf die Elektrolyse bezieht. Ausser diesen giebt es nur wenige, welche wir als Dogmen annehmen können. Dies darf uns jedoch nicht hindern, eine mögliche Erklärung für die Ursachen der beobachteten Erscheinungen zu suchen, solange wir nicht unsere Vermutungen als feststehende Thatsachen hinstellen, sondern unsere Untersuchungen mit gleicher Unparteilichkeit zum Zwecke der Bestätigung oder Widerlegung fortzusetzen.

Die Untersuchungen, die ich angestellt habe, und ihre Ergebnisse lassen mich vermuten, dass —

1. Jonenwanderung nicht doppelseitig, sondern einseitig ist.

2. Dass das Anion lediglich ein Überbleibsel ist, welches nach der Abstossung des Kathions von seiner Berührung mit der Anode zurückbleibt.

3. Dass die Kathode lediglich ein passives Schild ist, gegen welches das letzte Kathion in der Molekularkette geworfen wird und dass die Kathode keine treibende Wirkung auf das Anion ausübt.

4. Dass es nicht nötig ist, dass die elek-

trolytische Kette das Kathion in Verbindung mit derselben Klasse des Anions durch die ganze Länge der Kette hindurch hält. So geht z. B. die elektrolytische Zersetzung des Chlorides ebenso vollständig vor sich, wenn ein Teil der Kette aus Oxyd besteht, als wenn Chlorid allein gegenwärtig ist, solange nur Chlorid der Anode gegenwärtig ist. Mit richtiger Anwendung auf die Wirkung der Grahamschen Osmose und Diffusion stellt die Hypothese der einseitigen Wanderung eine ebenso vollständige Erklärung dar, als diejenige der zweiseitigen. Und sie erklärt auch Erscheinungen, welche in direktem Gegensatz zu der zweiseitigen Hypothese stehen. Ich stelle dies als meine eigene wissenschaftliche Überzeugung hin und überlasse es dem Versuche, dieselbe zu bestätigen oder sie zu widerlegen. Für die Gegenwart müssen wir mit experimentellen Thatsachen zufrieden sein und mit den Folgerungen, welche man gerechter Weise aus ihnen herleiten kann. Ich kann über diese Dinge um so mehr sprechen, als ein grosser Teil unsrer Zeit anfangs dadurch verloren ging, dass wir diese Vermutungen als feststehende Thatsachen annahmen, und der Wechsel unserer Ansichten schreibt sich dem Auftreten vieler Erscheinungen zu, für welche die Abhandlungen keine Erklärungen geben. Für den Technologen ist es sehr entmutigend, wenn er auf den falschen Weg gerät. Er muss seine Schritte zurücklenken und von neuem beginnen nach grossem Verluste von Zeit, Kraft und Mitteln.

Die Hargreaves-Bird'sche Zelle hat eine wirksame Diaphragmen-Oberfläche von 5 qu.-Fuss. Der angewendete Strom beträgt ungefähr 20 Ampères auf den qu.-Fuss des Diaphragmas. Die benötigte E. M. K. beträgt drei bis dreieinhalb Volt. Die Diaphragmen werden an den beiden offenen Seiten der Zelle angebracht und dieselben bilden, wenn sie fest an ihren Platz angepresst werden, eine wasserdichte Kammer, welche zwei gewöhnliche Stücke von Retortenkohle enthält. Zwei seitliche Platten dienen dazu, das Diaphragma gegen die Ränder der Zelle zu pressen, zum Zwecke, die Verbindung herzustellen. Um das Diaphragma weiter zu stützen, dient eine starke Kupferverkleidung, welche zugleich als Kathode dient und einen Hohlraum in den seitlichen Platten deckt. Der positive Draht ist mit den Kohlenanoden verbunden, der negative mit den seitlichen Metallplatten, welche ebenfalls in metallischer Verbindung mit der Kathode stehen. Der Hohlraum zwischen den beiden Diaphragmen ist mit konzentrierter Salzlösung gefüllt. Dampf zusammen mit Kohlensäure wird in die Hohlräume in den Hohlplatten geleitet. Es schlägt sich auf Kathode und Diaphragma Feuchtigkeit nieder und wäscht von deren Oberfläche alles Alkali weg, welches mit demselben in Berührung kommt. Die Kohlensäure verwandelt auch das kaum gebildete Alkali in Soda. Das gelöste Alkali fliesst durch ein Loch in den unteren Teil der seitlichen Platten und der Überschuss von Dampf oder Gas entströmt durch dieselbe Öffnung. Als Quelle für die Kohlensäure dienen die Verbrennungsgase einer Gasmaschine. Durch dieselbe Öffnung, welche das erschöpfte Salzwasser passiert, entweicht auch das Chlor. Diese gelangen zusammen in eine Kammer, in welcher sich die Flüssigkeit und das Gas trennen. Die Salzlösung fliesst zu einem Troge, wo sie von neuem gesättigt wird und das Chlor zur Bleichpulverkammer, wo es von Kalk aufgesaugt wird. Ich gebe hier das Durchschnittsverzeichnis von 59 vollen Arbeitstagen, jeder von 24 Stunden mit 15 Zellen in Reihe geschaltet, von welchen eine folgende Verhältnisse zeigt:

Durchschnittsstrom p. qu.-Fuss 18,7 Ampères
" -E. M. K. p. Zelle 3,4 Volts
" -Stromwirkung . . 80,3 %
" -Gehalt an NaCl-Molekülen in 100 Mol. Na_2CO_3 . . . 7,7.

Die Menge des Salzes ist gross, aber ich glaube, es ist am besten, die Sache so darzulegen, wie sie in den Büchern steht. Dieser Durchschnitt enthält dann die schlechtesten Resultate ebensowohl, als die besten, auch die Resultate von Fehlern, Zufällen und die Versuchsergebnisse verschiedener Arten von Diaphragmen, sowie viele Zufälligkeiten, die bei regelmässigem Betrieb nicht vorkommen würden. Mit der gewöhnlichen Vorsicht kann der Gehalt an Kochsalz auf 3 Moleküle in 100 Alkali reduziert werden und auf noch weniger bei etwas mehr Sorgfalt. In vielen Fällen betrugen die Verunreinigungen weniger als 1 % und in einigen nur eine Spur. Indem ich fand, dass der oben angegebene Durchschnitt besser ist, als derjenige des Leblanc-Prozesses konnte ich ihn mir wohl gefallen lassen. Die Bleichkraft betrug im Durchschnitt 37,5 %, in einigen Fällen 39 %. (In allen Fällen probiert nach der Packung.)

Dies wirft auch die Frage der Wanderung irgendwie beachtenswerter Quantitäten Kohlensäure von der Kathode zu der Anodenzelle auf, obschon keinerlei Vorsichtsmassregeln getroffen waren, dieselbe zu verhindern. Das Chlor wurde während des Betriebes oft untersucht und betrug ungefähr 97,5 % mit sehr geringen Schwankungen nach beiden Seiten. Ausser dieser Zelle wurde

eine andere mit einigen Abänderungen probiert; hier hielt sich das Gas fast ständig auf ungefähr 98,5 %. Um den Gesamtwert der durch einen gegebenen Betrag elektrischer Energie erhaltenen Produkte zu schätzen, finden wir, dass ein grösserer Gesamtwert in Bezug auf den Marktpreis bei der Sodadarstellung sich ergiebt, grösser, als bei der Darstellung von kaustischer Soda. Infolge dessen haben wir unser Hauptaugenmerk auf die Versuche mit Karbonat gewendet. Ich zog es vor, die vorstehenden Angaben zu machen, obgleich sie weniger günstig sind, als diejenigen, welche wir jetzt erhalten, welche das Ergebnis eines lang fortgesetzten Betriebes sind. In dieser Branche muss ebenso, wie in jeder anderen eine Lehrzeit durchgemacht werden, und nur lange Übung wird den Lernenden befähigen, die zahlreichen kleinen Details zu erhaschen, welche sich in der Entwickelung eines Fabrikationsprozesses einstellen. Praktischen Technologen gegenüber ist es nicht nötig, sich über die Vorteile zu verbreiten, welche die Vermeidung von Sekundärprodukten, die keinen Handelswert haben, wie Calciumchlorid u. s. w., mit sich bringt, ebenso wie über den Umstand, dass keine Zwischenreaktionen, wie durch Pyrit, Braunstein u. s. w., erfordert werden. Keine Öfen sind nötig, ausgenommen zur Herstellung wasserfreier Soda oder Ätzkali, und in diesem sind die Temperaturen verhältnismässig niedrig. Das einzige unverkäufliche Nebenprodukt ist die Asche der Feuerung. Auch die hygienische Frage ist sorgfältig erwogen worden. Schädliche Gase oder Dämpfe irgend welcher Art (ausgenommen ist ein mögliches Entweichen von Chlor, welches innerhalb gewisser Grenzen von Vorteil sein kann), welche doch bei allen grossen industriellen Operationen vorkommen, treten nicht auf.

Ausserdem lässt sich dieses System in praktischer und wesentlicher Weise für sanitäre Zwecke anwenden, und hierauf wollte ich die Aufmerksamkeit der Behörden lenken. Chlor ist unstreitig das beste Desinfektionsmittel für Abwässer. Die Schwierigkeit liegt darin, es in genügenden Mengen zu einem nicht zu hohen Preise zu erhalten. Bei Anwendung in Form von Bleichpulver macht der Kalk die Wässer alkalisch, was nicht wünschenswert ist. Beim Einleiten in einen Kanal hält sich das Chlorgas infolge seiner grösseren spezifischen Schwere in Berührung mit der absorbierenden Oberfläche der Flüssigkeit, so dass innerhalb gewisser Grenzen keine besonderen Vorkehrungen nötig sind, das Gas in Lösung zu erhalten, ehe man es in die Kanäle einleitet. Bei Anwendung dieses Systemes ist es sehr leicht, Salz zum Zwecke der Herstellung von Chlor an dem Orte zu zersetzen, wo letzteres nötig ist. Es ist augenscheinlich, dass ein einfacher Apparat an jedem Platz leicht aufgestellt und in Betrieb gesetzt werden kann, wo Kraft und Salz zu haben sind. Ausserdem erwachsen dann keine Kosten für den Transport der Materialien; es wird dadurch nicht nur das Salz billiger, denn das Gewicht des Salzes ist viel geringer, als das seiner aggregierenden Bestandteile, sondern es fallen auch die Kosten des Packens und der Verpackungen weg. Ausser anderen Verwendungen erwähne ich noch die Papierfabrikation, das Bleichen von Leinen und Kalikot, die Goldextraktion u. s. w. Manche von diesen Industriezweigen sind in Plätzen etabliert, die ausserhalb der Verkehrswege liegen und wo der Transport der Chemikalien teuer ist, während ihr Äquivalent in der Form von Salz leicht zu transportieren ist.

Seit den Erfahrungen, deren Resultate ich mitgeteilt habe, sind die Versuche fortgesetzt worden und haben entschieden bessere Durchschnittsresultate ergeben, und es ist kein Zweifel, warum nicht auch in Zukunft noch Verbesserungen gemacht werden sollten. Beim Übergang aus dem Laboratorium zum Fabrikbetrieb bringt die Vergrösserung der Versuchsbedingungen oft neue Schwierigkeiten mit sich, welche beim kleineren Betriebe nicht auftraten. In diesem Falle haben sich jedoch solche Schwierigkeiten nicht gezeigt. Die erste Zelle hatte eine wirksame Oberfläche von 0,2 qu.-Fuss, die nächste Grösse hatte 5 qu.-Fuss, war also 25 Mal so gross. Eine dritte hat 16 qu.-Fuss, ist also 80 Mal so gross, als die Originalzelle, ergiebt jedoch alle die Resultate, die mit der ersten kleinen Zelle erzielt wurden, so, dass man sicher annehmen kann, dass eine Vermehrung der Oberfläche um das drei- oder vierfache keinen thatsächlichen Unterschied in den Arbeitsergebnissen hervorbringen wird, dass sie jedoch die Anzahl der Arbeitsabteilungen und die Kosten der Wartung verringern wird.

Die geglühte Soda gleicht der Leblanc-Soda im Gefüge. Der einzige Unterschied besteht in ihrer grösseren Reinheit. Die Reinheit jeder Probe wird ausgedrückt in Molekülen Natrium, als Chlorid und als Alkali. Die Verschiedenheiten in der Zusammensetzung rühren von Verschiedenheit in der Qualität der Diaphragmen her. Frühere Experimentatoren scheinen nicht bedacht zu haben, dass die Zusammensetzung oder das Gefüge des Diaphragmas irgend einen wichtigen Einfluss auf die Resultate der Elektrolyse hat. Ein poröses Diaphragma war eben ein poröses Diaphragma und weiter nichts.

Ich denke, dass demnach die wissenschaftliche Welt anfangen wird, die Thatsache zu erkennen, dass die Rolle, welche das Diaphragma spielt eine etwas andere ist, als die, nur als mechanisches Trennungsmittel zu dienen, um die Produkte der Zersetzung getrennt zu erhalten.

Die bei unseren Versuchen erhaltenen Daten zeigen, dass mit reichlichem Spielraum für Zufälligkeiten hier zweitausend E. HP. per Tag 17 Tons 10 cwt von Chlornatrium zersetzen und 26 Tons 5 cwt 37 prozentiges Bleichpulver, wobei $7^1/_2$% Chlor als zu Verlust gegangen gerechnet ist, und 15 Tons 15 cwt 58 prozentiger geglühter Soda erhalten wurden.

Die Auslage beträgt ungefähr 2 £ 12 sh. per Ton, verpackt im Werke; eingeschlossen bei diesen Kosten sind alle notwendigen Anlagen, Arbeit, Material, Unterhaltung, Eisenbahntransporte, Abgaben und Taxen, Betriebskapital u. s. w. Nach der Erzielung solcher Resultate wird es interessant, dieselben mit dem, was die Propheten der orthodoxen Hypothese vorhergesagt haben, zu vergleichen. Es wurde mit Bataillonen von Formeln, welche auch der geringsten Fassungsgabe die Überzeugung beibringen mussten, bewiesen, dass, um eine Tonne Salz zu zersetzen, 4 £ für die nötige Kraft allein notwendig seien, während die Produkte für weniger als 6 £ verkäuflich sind. Unsere Versuche zeigen die Möglichkeit, diese für weniger als den halben Betrag zu erhalten. Ferner wird durch die Formeln bewiesen, dass 12 Volts nötig seien, um den Strom durch eine Zelle zu senden. Alles, was ich sagen kann, ist, dass mir leid thun würde, es mit einer derartigen Zelle zu versuchen. Der Inhalt würde in wenigen Minuten kochen und die Kohlen wären in einigen Stunden zu Pulver zerbröckelt, während bei der wirklich angewendeten Spannung die Kohlen überhaupt kaum angegriffen sind, während beträchtlich mehr als eine halbe Tonne Bleichpulver von ihnen hervorgebracht worden ist. Aber die Berechnungen sind trotz alledem richtig. Die Summierung ist irrtümlich, nur, weil es die Grundlagen sind. Um mich in Verlegenheit zu setzen wurde gefragt: »Wo ist der Chemiker, welcher erwartet, dass die kaustische Soda als solche bei Gegenwart von Chlorgas erhalten bleibt?« Kein Chemiker erwartet dies. Wenn diese aber nie in Berührung kommen, was dann? Die Berechnungen einer anderen Autorität zeigen, dass 18 Kilo Kohle verbrannt werden müssen, um die elektrische Kraft hervorzubringen, welche nötig ist, um ein Kilo Bleichpulver von 35 % zu schaffen, während 1 Kilo Kohle genügend ist, um dies zu leisten und obendrein noch über ein halb Kilo Soda nebenbei hervorzubringen.

Die folgenden wohlbegründeten Angaben, welche genügend Raum für Zufälle geben, werden genügen, dies zu zeigen:

Chlor per Ampèrestunde	1,31 Gr.
Elektrizität nötig für 1 HP.	600 Watts
Strombedarf	0,8
Chlor in Bleichkraftkilos	350 Gr.
Nötige E.M.K.	3,4 Volt

$\frac{350 \cdot 3{,}4}{1{,}31 \cdot 600 \cdot 0{,}8} = \frac{1190}{628{,}8} = 1{,}89$ Kilo Kohle für 1 Kilo Bleichkalk, oder um nicht zu viel zu verlangen, sagen wir 2 Kilo Kohlen. Nun finden sich eine Anzahl Ingenieure, welche dafür garantieren wollen, obige Kraft für viel weniger, als ein Kilo Kohle hervorzubringen. Was müssen solche Anführungen für Wirkungen auf diejenigen hervorbringen, welche nach richtigen Thatsachen suchen? Dass ein Technologe einen Fehler von 1700 % macht und von einem anderen, welcher denselben Gegenstand zu seinem speziellen und eingehenden Studium gemacht hat, als »Autorität« anerkannt wird, ist etwas, was man nicht glauben sollte, wenn es nicht wirklich so wäre. Ich spreche hierbei noch gar nicht von der Feuerung; würde ich dies, so könnte ich einen Fehler von 44900 % feststellen.

Zu sagen, dass es nötig ist, 450 Krafteinheiten zu benötigen, um eine Effekteinheit hervorzubringen ist etwas, was man von einem modernen Technologen nicht erwarten sollte.

Es ist nachgewiesen, dass ein Ampère Strom, welcher durch eine Zelle geht, wenn er Tag und Nacht arbeiten würde, drei Jahre brauchen würde, um eine Tonne Wasserstoff hervorzubringen. Im Gegensatz hierzu wollen wir dieselbe Thatsache auf einem anderen Wege feststellen. Der Grund ist derselbe, aber der Eindruck, der bei Feststellung im praktischen Betriebe hinterbleibt, ist sehr verschieden. Die Maschinerie, welche nötig ist, um 1000 Ampère bei einer Spannung von 100 Volt hervorzubringen, oder um es auf dem gewöhnlichen Geschäftswege auszudrücken, »100 Einheiten zu leisten« ist keine sehr grosse, weniger als 2 cwt. Kohle pro Stunde würden sie in Bewegung setzen. Würde dieser Strom durch 30 in Reihen geschaltete Zellen geleitet, bei einem Stromeffekt von 0,8 so würden wir erhalten:

2,400 Tons Bleichpulver zu £ 7 per ton	£ 16,800
1,300 Tons Soda zu 3 £ per ton	£ 3,900
	£ 20,700

in derselben Zeit und mit demselben Strom, welche eine Tonne Wasserstoff in einer Zelle erzeugen würden. Das Äquivalent davon

ist thatsächlich in der Technik erreicht worden, soweit der elektrochemische Teil des Betriebes in Betracht kommt und reichliche thatsächliche Garantien können für den thermodynamischen Teil erhalten werden. Es ist eine der Schwächen der menschlichen Natur, zu wünschen, dass wir für Alles, was wir thun, Anerkennung erhalten und ich gestehe frei, dass ich von dieser Schwäche nicht ganz frei bin. Es ist schwer durch Allgemeinheiten auseinanderzusetzen, warum man sich so plagt, um negative Kenntnisse zu erringen. Technologen verwenden gewöhnlich nicht so viel Zeit darauf, um zu erkennen, wie Dinge nicht gemacht werden können. Technologen haben jetzt viel mehr Gelegenheit und auch verhältnismässig grössere Verantwortlichkeit, als sie 30 oder 40 Jahre vorher hatten. Dank den eifrigen und uneigennützigen Untersuchungen einer Anzahl von wissenschaftlichen Forschern ist derBetrag, welcher nötig ist, eine gegebene Reaktion hervorzubringen, eine bestimmte oder bestimmbare Menge. Es ist nun Aufgabe des Technologen seine Reaktion mit der geringsten Ausgabe, welche die Natur des Gegenstandes erlaubt, hervorzubringen. Die Probleme, welche ihrer Lösung entgegensehen und die Kluft zwischen jetzigen Arbeitsresultaten und wissenschaftlichen Möglichkeiten, ist so gross, dass wir nicht daran zweifeln können, dass wir noch Welten zu erobern haben. Vollkommenheit werden wir nie erreichen, aber es ist Raum genug, ihr näher zu kommen.

Wir müssen demüthig die Thatsache annehmen, dass die sogenannten Unmöglichkeiten nicht in der Natur der Dinge, sondern in unserer eigenen Unwissenheit liegen. Wir mögen nicht wissen Wie? Aber wir müssen erkennen, dass innerhalb der Grenzen des Gesetzes der Äquivalent der Energie das Wie vorhanden ist, ob wir es wissen oder nicht. Es ist unsere Aufgabe, das Wie zu lernen, und wenn wir uns selbst das Wie gelehrt haben, ist es wieder unsere Pflicht, auch anderen das Wie zu lehren.

EINIGE BEMERKUNGEN ZU DEM VORSTEHENDEN AUFSATZ VON J. HARGREAVES: FABRIKATION VON ALKALI NACH DEM HARGREAVES-BIRD-SYSTEM DURCH ELEKTROLYSE.

Von *Dr. Willy Bein.*

Während der Korrektur meines Aufsatzes (dies. Zeitschrift II. 12. 276.) erhielt ich durch gütiges Entgegenkommen der Redaktion vor dem Erscheinen des interessanten Aufsatzes von Hargreaves in denselben Einsicht. Die Ausführungen dieses Verfassers müssen um so höhere Bedeutung beanspruchen, als derselbe das grosse Verdienst hat, als einer der ersten Pioniere für die Einführung der Elektrochemie in die chemische Grossindustrie, besonders in England, thätig gewesen zu sein. Da ich in meinem Aufsatz die bei der Elektrolyse aufgetretenen Schwierigkeiten zunächst mehr vom theoretischen und wissenschaftlichen Standpunkt zu erklären als praktische Mittel zur Beseitigung anzugeben beabsichtigte, so wird es mir wohl erlaubt sein, wenn ich zu den von Hargreaves beobachteten Erscheinungen einige kurze Erläuterungen gebe.

Derselbe beobachtet, dass sich bei einem Diaphragma von geeigneter Struktur, an das sich die Kathode eng anschliesst, eine ganz reine Schicht von Ätzlauge in dem Kanal der Diaphragma-Elektrode ansammelt. Diese Erscheinung lässt sich ganz ungezwungen erklären, wenn man unsere heutigen so vielfach bewährten Anschauungen über den Zustand und die Bewegung der Salze in Lösungen zu Hilfe nimmt. An der Kathode befinden sich Natrium- und Chlor-Jonen. Unter der Wirkung des elektrischen Stromes wandern die Chlor-Jonen mit einer bestimmten Geschwindigkeit nach der Anode fort, die Natrium-Jonen dagegen ihrerseits von der Anode zur Kathode. Da die Natrium-Jonen, wie Hittorf und Kohlrausch nachgewiesen haben, langsamer als die Chlor-Jonen wandern, so ist der schliessliche Effekt der, dass der Gehalt an Chlor an der Kathode sich stark vermindert. Von dieser Verminderung wird zuerst und am stärksten die unmittelbar an die Kathode angrenzende Schicht, die bei dem vorliegenden Verfahren allein den sehr engen Kanal zwischen dem Diaphragma und der Elektrode ausfüllt, betroffen. Das Natrium scheidet sich nicht ab, sondern wegen seiner geringeren Lösungstension allein der Wasserstoff[1]) des elektrolytisch dissoziierten Wassers. Hydroxyl-Jonen bleiben neben dem Natrium zurück und wir erhalten Natron-Lauge. Würden nun nicht diese OH-Jonen sofort durch zugeleitete Kohlensäure in die langsamer als das Chlor-Jon sich bewegenden CO_3-Jonen verwandelt ($2OH^- + CO_2 = CO_3^= + H_2O$), so würde ein Verlust an OH-Jonen und damit an Lauge selbst bei der besten Beschaffenheit des Diaphragmas eintreten, weil die schnell sich bewegenden OH-Jonen, vorausgesetzt, dass die heutigen Annahme über Stromverteilung in einem Gemisch einwurfsfrei sind, die Chlor-Jonen überholen. Es würde also dann Lauge in die unzer-

[1]) Ich kann aus der Darstellung des Verfassers nicht ersehen, in welcher Form besonders bei grosserer Stromstärke und Dichte dieses Gas entweicht. Es ist sehr wahrscheinlich, dass leicht Kontakt-Unterbrechungen in dem engen Kanal eintreten.

setzte Lösung des mittleren Gefässes eintreten und der Gehalt der Kathodenlauge an Kochsalz zunehmen müssen. Da indessen die Lauge durch eingeleiteten Wasserdampf schnell genug kontinuierlich entfernt wird, so würde selbst bei Abwesenheit von Kohlensäure doch kein Verlust an Lauge eintreten. Die Bildung der Hydroxyl-Jonen ist eine sekundäre, da die Voraussetzung für diese Bildung die vorhergehende Spaltung des Lösungswassers ist. Dieselbe erfolgt zwar mit einer sehr grossen aber doch wahrscheinlich messbaren Geschwindigkeit nach dem Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeiten. Ist die Abführungs-Bewegung der Lauge so schnell, dass dieselbe im Moment ihrer Bildung in die ihrer natürlichen Bewegungs- bezw. Diffusions-Richtung entgegengesetzte Richtung geworfen wird, so ist eine Verbreitung in die Anoden-Zelle ausgeschlossen und die Wanderung der Jonen scheinbar einseitig. Auf denselben Erscheinungen beruht die von Hulin in Modane beobachtete Thatsache, dass, wenn man auf eine durch sogenannte Filter-Elektroden als Seitenwände abgeschlossene Zelle einen genügenden Wasserdruck ausübt, durch welchen der Inhalt während der Elektrolyse langsam durch die Elektroden gepresst wird, die bei der Elektrolyse gebildete Lauge nicht mehr in Richtung auf die Anode zu sich bewegt, sondern von der Kathode fort nach aussen geführt wird. Es kommt hier alles darauf an, dass die hydrostatisch erzeugte Geschwindigkeit grösser ist, als die durch den osmotischen Druck der Jonen bedingte an sich sehr geringe (bei Wasserstoff $^{3}/_{1000}$ cm in der Sekunde für 1 Volt Spannungsabfall auf den cm) Beweglichkeit, welche die Grundlage für die Diffusion bildet. Es ist gleichgiltig, ob die Diffusionsbewegung der OH-Jonen bezw. der Lauge durch Druck von der Anode her (Hulin) oder durch Zug von der Kathode her kompeniert wird. Hargreaves benutzt die kapillare Saugwirkung des Diaphragmas als Zugkraft. Ebensogut könnte man aber die Lauge fortdauernd von der Kathode her absaugen.

Der Einfluss der Struktur des Diaphragmas auf diese Erscheinungen ist leicht zu veranschaulichen und aus den Gesetzen, welche das Verhältnis zwischen der endosmotischen und der Diffusionskraft regeln, ersichtlich. Ich verweise in dieser Beziehung auf die von Wiedemann, Hittorf und Helmholtz gewonnenen Ergebnisse.[1] Ich selbst habe in noch unveröffentlichten Versuchen über die Abhängigkeit der Überführung eines und desselben Salzes in Hittorf'schen Apparaten mit verschiedenen Diaphragmen oder Membranen gefunden, dass auch die Überführungsphänomene stark durch die Natur des Diaphragmas verändert werden können. Das Diaphragma wirkt in gewissem Sinne als halb durchlässige Scheidewand. Wahrscheinlich spielen hier elektrostatische Kräfte eine Rolle. Die endosmotischen Strömungen sind unabhängig von den Diffusionsbewegungen und lassen sich da sie von der Porosität des Diaphragmas abhängen, durch hydrostatische Kräfte im Gleichgewicht halten.

Warum die Vorstellungen, die über die Wanderung der Jonen jetzt massgebend sind, — wobei aber natürlich nicht ausgeschlossen ist, dass neue unerklärliche Thatsachen eine Änderung dieser Anschauung bedingen können — unrichtig sein sollten, bedarf jedenfalls noch der Aufklärung durch weitere Versuche.

Den Ansichten über Ökonomie und Rentabilität elektrolytischer Verfahren kann man um so eher beipflichten, als ja in dieser Beziehung erste Autoritäten, wie Häussermann und Lunge (Handbuch der Soda-Industrie, Aufl. 2, Bd. 3, p. 572. 1896) schon für die Einführung der Elektrolyse in den Grossbetrieb mit gewichtigen Gründen in die Schranken getreten sind. Lunge giebt an, dass für 1000 P. S. oder 19200 Kilogr. Steinkohle pro Tag 11000 Kilogr. 35 prozentigen Chlor-Kalks und 5000 Kilogr. Ätz-Natron gewonnen werden können. Dieser Ertrag entspricht dem von Hargreaves berechneten. Lunge glaubt aber, (ibidem p. 592) dass es ökonomisch sinnwidrig ist, die wertvolle Lauge in minderwertige Soda zu verwandeln.

[1] Vgl. Wiedemanns Elektricität, Bd. I, Aufl. 2, p. 993—1023.

DIE BEGLEITERSCHEINUNGEN DER ELEKTROLYSE UND IHRE BEDEUTUNG FÜR DIE TECHNIK.

Von *Dr. Willy Bein.* (forts. v. 179)

II.[1]

b. Die Veränderungen in den Elektrolyten bei dauernder Elektrolyse.

Die typische Zersetzung wässriger Lösungen.

Wir kommen jetzt, nachdem wir gesehen haben, welche Vorgänge an den Elektroden sich abspielen, zur Erörterung der Frage, was geschieht, wenn bei längere Zeit fortgesetzter Elektrolyse wässriger Lösungen diese Vorgänge dauernd wirken und sich die Zersetzungsprodukte mehr und mehr anreichern? Wir nehmen an, dass die Strombahn überall gleichen Querschnitt besitze, sodass keine ungleichmässige Erwärmung eintreten kann, und dass auch nicht durch zwischengeschaltete Trennungswände, Diaphragmen u. s. w. dem Stromdurchgang Hindernisse bereitet werden.

Alsdann bleiben, so lange der Strom durchgeht, aber auch nur so lange, die Zersetzungsprodukte in der Nähe der Elektroden. Hierbei ist vorausgesetzt, dass die-

[1]) Siehe diese Zeitschrift II. 9. 193.

selben so angeordnet sind, dass nicht etwa durch das grössere oder geringere spezifische Gewicht der entstehenden Verbindung und durch das damit verbundene Herabsinken oder Hinaufsteigen derselben, ferner durch aufsteigende Gasblasen von H, O, Cl u. s. w. an den Elektroden Wirbelströmungen in den Lösungen hervorgerufen werden. In der Umgebung der Elektroden wird sich je eine konzentrierte Schicht der Zersetzungsprodukte bilden. Diese beiden Schichten sind und bleiben durch eine aus der unveränderten Flüssigkeit bestehenden Schicht des ursprünglichen Elektrolyten getrennt. Der Übergang von der einen Schicht zur anderen tritt scharf hervor. Er ist äusserlich bemerkbar zu machen. Einerseits heben sich die in ihrer Dichte verschiedenen Lösungen von einander durch verschiedene Lichtbrechung ab. Andrerseits kann man bei Zusatz von Indikatoren, wie Lackmus oder Phenolphtaleïn zu dem ursprünglichen Elektrolyten, die Schichten durch verschiedene Färbung bemerkbar machen. An der Grenzschicht von Säure oder Basis gegen das Salz findet Farbenwechsel statt (rot gegen blau; rot gegen farblos).

Während des Stromdurchganges findet praktisch keine merkliche Mischung der Zersetzungsprodukte mit der unveränderten mittleren Schicht statt. Selbst bei geringen mechanischen Störungen ist dasselbe wahrzunehmen. In dem Masse, als die Elektrolyse fortgesetzt wird, wird auch die Trennungsschicht schmaler und schmaler, aber nichtsdestoweniger tritt keine Vermischung ein.

Man kann die Elektrolyse fortsetzen, bis die scharfe Trennungs-, bezw. Grenzschicht, verschwinden will, bis also die Anoden- und Kathodenlösung einander berührt. Erst wenn die Elektrolyse über diesen Zeitmoment andauert, tritt Vermischung der Zersetzungsprodukte und damit ein Verlust an elektrischer Energie, indem durch die Vermischung die ursprünglichen Salze zurückgebildet werden. Nur wenn die Zersetzungsprodukte in der Nähe der Elektroden bleiben können, erhält man für die durch die Lösung geschickte elektrische Energie auch die Zersetzungsprodukte in der dem Faraday'schen Gesetz entsprechenden Menge. Verbreiten sich die Zersetzungsprodukte und gelangen dieselben an die anderen Elektroden, wie es bei vielen Verfahren bei längere Zeit fortgesetzter Elektrolyse eintritt und eintreten muss, so wird von diesem Zeitpunkt an nicht mehr die ursprüngliche Lösung, sondern ein Gemisch zersetzt. Beispielsweise würde bei Na_2SO_4-Lösungen zwischen unlöslichen Elektroden die gebildete Lauge an der Kathode und die Säure an der Anode nach sehr kurzer Zeit sich vereinigen, da gerade Säuren und Basen sich wegen der grossen Geschwindigkeit der Wasserstoff- und Hydroxyljonen sehr schnell, unterstützt von den Wirkungen der in der Flüssigkeit auftretenden Wirbelströmungen, verbreiten. Das ursprüngliche Salz wird dadurch teilweise zurückgebildet, sodass die zur Zersetzung dieser Salzmenge aufgewendete Energie verloren ist. Bei $NaCl$ würde sich durch Vereinigung des entweichenden Chlores mit der Lauge unterchlorigsaures Salz entstehen, das immer wieder zum grossen Teil zersetzt und zu Kochsalz an der Kathode reduziert wird, anstatt dass aus dem Kochsalz neue Mengen dieses Salzes gebildet werden. Auch wenn sich die Lauge oder Säure allein bis zur anderen Elektrode verbreitet ($CuSO_4$ bei zu grosser Stromdichte zwischen Cu-Elektroden), ohne dass die Säure dabei chemisch verändert wird, geht ein grosser Teil des Stromes nutzlos verloren, da derselbe die Säure oder Lauge durchfliesst. Hierbei entwickelt sich Sauerstoff und Wasserstoff, sodass also die Wirkung dieses Stromanteils nur einer Zersetzung des Lösungswassers an Stelle derjenigen des ursprünglichen Salzes gleich kommt.

Der typische Vorgang bei allen Elektrolysen besteht also in der Spaltung der Lösung in verschieden scharf gesonderte Schichten. Das Ziel der Elektrolyse ist die Erhaltung dieser Schichten und damit die Trennung der Zersetzungsprodukte so lange wie irgend möglich.

Die Schichten können sich von einander entweder nur durch das spezifische Gewicht, oder aber auch durch ihre chemische Zusammensetzung (durch Bildung anderer Jonen) von der mittleren unveränderten Flüssigkeitszone unterscheiden. Der erstere Fall tritt für Schwermetallsalze, der zweite für Leichtmetallsalze ein.

Haben wir z. B. $CuSO_4$ elektrolysiert, so bildet sich, wie wir schon früher bei der Betrachtung der Überführungsphänomene sahen, zunächst eine spezifisch schwere Anodenschicht, dann eine unveränderte mittlere Schicht und schliesslich eine verdünntere Kathodenschicht. Verwickelter werden die Erscheinungen, wenn sich heterogene Stoffe in der Lösung abscheiden. Elektrolysiert man Chlorkalium mit einer Anode aus Cadmium und einer Kathode aus Quecksilber, so hebt sich die Anodenschicht, bestehend aus konzentrierter Chlorcadmiumlösung, spiegelnd ab von der unveränderten Chlorkaliumlösung. Über letztere lagert sich dann bei geeigneter Form der Elektrode eine verdünntere Chlorkaliumlösung, die etwa Kalilauge, aus dem zersetzten

Kaliumamalgam stammend, enthält. Bei allen elektrolytischen Prozessen, bei denen die Anoden aus löslichen Metallen bestehen, die spezifisch schwere Salzlösungen bilden (Al, Fe, Cu, Cd, Zn, Pb, Ag u. s. w.), entstehen so unmittelbar an der Anode sehr dichte und konzentrierte Lösungen.

Sind die Anoden nicht löslich, so bilden sich ebenfalls Lösungen verschiedener Dichte, während daneben Gase entweichen. Indessen sind dieselben bald schwerer bald leichter, als der ursprüngliche Elektrolyt. Bei der Zersetzung von Chlornatrium zwischen Platinelektroden entweicht Chlor gasförmig. Dadurch vermindert sich sehr stark der Gehalt an Salz an der Anode. Ein Teil des Salzes, etwa $^2/_3$, wird indessen durch die Überführung von der Kathode zur Anode wieder ersetzt, sodass die Verdünnung nicht sehr beträchtlich ist. Die Anodenlösung besteht also aus verdünnter, etwas freies Chlor enthaltender Kochsalzlösung. An der Kathode würde sich durch die Überführung allein eine stark verdünnte Salzlösung bilden. Nun bildet sich aber infolge der Umladungserscheinungen daneben die spezifisch schwere Natronlauge. Die Kathodenschicht besteht daher aus einer mit fortgesetzter Elektrolyse immer mehr Lauge und immer weniger Salz enthaltenden Lösung, die dadurch fortgesetzt dichter wird. Bei der Elektrolyse von schwefelsaurem Natrium zwischen Platin oder Kohlenelektroden besteht die Kathodenschicht aus einer etwas schwefelsaures Salz enthaltenden Natronlauge, die Anodenschicht aus einer spezifisch schweren Lösung von Schwefelsäure, mit einem wenig verminderten Salzgehalt. Bei der Elektrolyse von Bromnatrium enthält unter denselben Bedingungen die Anodenschicht neben abgeschiedenem Brom das Salz ebenfalls in wenig veränderter Konzentration.

Es bleiben also bei der Elektrolyse die Zersetzungsprodukte in der Nähe der Elektroden. Indessen können dieselben nicht über ein gewisses Mass angereichert werden. Es handelt sich hier um das Verhalten von übereinander geschichteten Lösungen verschiedener Dichte, z. B. Natronlauge und Chlornatrium, Brom und Bromnatrium u. s. w. Schichtet man mechanisch ohne Hilfe des elektrischen Stromes verschieden konzentrierte Lösungen desselben Salzes oder zwei verschiedene mit einander mischbare Flüssigkeiten verschiedenen spezifischen Gewichts übereinander, so diffundieren dieselben. Zwischen den verschiedenen Schichten treten Kräfte hydrostatischer Natur, die Diffusions- oder endosmotischen Kräfte auf, die von Stellen höheren, wie man sich ausdrückt osmotischen Druckes zu Stellen niederen Druckes wirken. An den Stellen höherer Konzentration der Jonen üben die unabhängig von einander sich bewegenden Jonen höheren Druck aus, an Stellen geringerer Konzentration geringeren. Wie bei einem Gase strömen infolgedessen die Jonen von den Stellen höherer Konzentration fort und füllen schliesslich den ihnen zur Verfügung gestellten Raum der Lösung gleichmässig aus.

Indessen erfolgt dieser Ausgleich der Konzentrations- und Dichtenunterschiede nicht wie bei einem Gase fast momentan, sondern infolge der Anwesenheit des Lösungsmittels mit einer viel geringeren Geschwindigkeit als bei der Gasdiffusion, entsprechend den (inbezug auf die Geschwindigkeiten der Gasmoleküle) viel kleineren Geschwindigkeiten der Jonen, die sich nach Kohlrausch aus Überführung und Leitfähigkeit berechnen lassen. An dem Lösungsmittel finden die bewegten Teilchen einen mit der mechanischen Reibung zu vergleichenden Widerstand; ferner tragen auch wohl anziehende Kräfte zwischen Lösungsmittel und Salz zur Verminderung der Beweglichkeit der Jonen bei. Um so schneller wird daher der Ausgleich der Konzentrationen stattfinden, je grösser die lebendige Kraft der Jonen bezw. also ihre Beweglichkeit ist, und je grösser die Konzentrationsdifferenzen sind. Aus einem Gemisch von Lauge und Salz, wie dasselbe an der Kathode sich bei der Kochsalzzersetzung bildet, werden die Hydroxylionen schneller diffundieren, als die Chlorionen; aus einem Gemisch von Säure und Salz, das Wasserstoffion schneller als das Kation. Die Geschwindigkeiten von H und OH Jonen sind 6 bezw. 4 mal so gross, als die mittleren Geschwindigkeiten der anderen Jonen. Die Diffusion der Säuren und Basen der Elektrodenschichten erfolgt relativ schnell, da der Partialdruck von H- und OH-Jonen (d. h. ihre Konzentration) in der nächsten Schicht, der unverminderten Salzschicht, fast Null ist, also der Druckunterschied sehr gross ist. Diese Jonen und damit die Säuren und Basen gelangen daher auch schneller als andere heterogene Jonen, die sich bei den Umsetzungen an den Elektroden bilden, bis zu den anderen Elektroden.

Der Verlauf der Diffusion in elektrisch übereinander geschichteten Lösungen ist an sich derselbe während des Stromganges, wie bei der Diffusion mechanisch übereinander geschichteter Lösungen.[1])

[1]) Ein besonders von der Diffusion unabhängiges elektrolytisches Ausbreitungsvermögen, wie es Wiedemann (Elekt. Bd. II, § 613, 795, 1894) annimmt, kommt den Substanzen nicht zu. Nach den jetzigen Anschau-

Da indessen die Jonen selbst als elektrostatisch geladene Körperchen anzusehen sind, so werden dieselben unter dem Einfluss des elektrischen Stromes gerichtet, wie etwa Eisenteilchen im magnetischen Felde. Diese „Polarisation“ der Jonen in der Lösung beschränkt die Beweglichkeit der Jonen, so lange ein elektrischer Strom durchgeht, insofern, als sie sich nur in der Richtung der Stromlinien bewegen können. Die Intensität der Bewegung (also die Jonenbeweglichkeit und damit die Diffusionsgeschwindigkeit) wird nicht geändert. Wirken nun von aussen her mechanische Kräfte auf die Flüssigkeit (etwa Erschütterungen oder andauernde Temperaturstörungen infolge der partiellen Erwärmung der Flüssigkeit in stark verengten Querschnitten bei starken Strömen), so werden die elektrischen Richtkräfte den mechanischen Kräften das Gleichgewicht zu halten suchen. Da die elektrischen Richtkräfte sehr stark sind, so werden diese störenden Kräfte daher, nur wenn sie besonders gross sind, die Jonen bewegen und damit die Schichten zerstören können.

Im allgemeinen werden sich daher bei Ausschluss sehr grober mechanischer Störungen die Schichten in der Nähe der Elektroden halten, wobei auch noch vielleicht die elektrostatischen Anziehungskräfte (an den Kathoden zwischen den elektrisch geladenen Elektroden und den entgegengesetzt geladenen Hydroxylionen) mitwirken könnten. Erst, wenn der Strom unterbrochen wird, erlangen die Jonen ihre volle Beweglichkeit wieder und die Mischung durch Diffusion erfolgt ebenso, wie wenn man die Flüssigkeit mechanisch übereinander geschichtet hätte.

Während des Stromdurchganges ist also die Bewegung der Schichten eine ganz regelmässige, unbeeinflusst durch geringe mechanische Störungen. Dieselben verschieben sich zwar gemäss der Geschwindigkeit der betreffenden Jonen. Der Zustand an der Grenzfläche, das Konzentrationsgefälle, bleibt aber, nachdem sich die Schichten gebildet haben, dasselbe; der Zustand ist daher während der Elektrolyse ein stationärer. Die Grenzzone ist daher ein in steter Bewegung, aber doch im inneren Gleichgewicht (Diffusionsgleichgewicht) befindliches System.

Die Verschiebung der Grenzschicht, also die Verbreitung heterogener Substanzen in einander und die damit unter Mitwirkung des elektrischen Stromes zusammenhängenden Gleichgewichtszustände sind schon sehr früh durch Berzelius und Hisinger, durch Gmelin, Davy bei der Elektrolyse hintereinander geschalteter Lösungen beobachtet worden. Verbindet man z. B. 3 Lösungen von NH_4Cl, $Ca(NO_3)_2$ und $CuSO_4$ durch dünne Heber, die eine Vermischung der verschiedenen Lösungen ausschliessen, mit einander und leitet den Strom vom Salmiak zum Kupfersalz, so scheidet sich zwar Kupfer an der Kathode ab und es finden sich NO_3-Jonen in der Anodenlösung, Ca-Jonen in der Kathodenlösung vor, nicht aber Cl an der Kathode, noch Cu oder SO_4 an der Anode. Es verdrängen sich nur die Jonen und es schieben sich die Kationen zur Kathode, die Anionen zur Anode vor, wobei die schneller beweglichen die langsamer wandernden überholen, sich also in grösserer Konzentration als die anderen in einer Lösung bezw. Schicht vorfinden. Würde man NH_4Cl (Anodenlösung), $Ca(NO_3)_2$ und KOH (Kathodenlösung) hintereinander geschaltet zersetzen, so würden nach der Elektrolyse sich in der Anodenkammer neben NO_3 und Cl-ionen auch Hydroxyl-ionen vorfinden. Diese für die verschiedenen Salze infolge mannigfachen Kombinationsmöglichkeiten sehr wechselnden Erscheinungen lassen sich alle aus den relativen Jonenbeweglichkeiten und den dadurch bedingten Diffusionserscheinungen erklären. Vielfach sind aber die früheren Versuche infolge Mängeln in der Anordnung nicht glatt in dem theoretischen Sinne verlaufen.

Die einzelnen Jonen können nur von Punkt zu Punkt fortschreiten. Es tritt daher auch oft an solchen Grenzflächen Ausfällung von einzelnen Jonen ein, z. B. von Magnesium als Hydrat an der Grenze von $MgSO_4$ gegen Wasser.

Dass die Verbreitung der Grenzschicht zweier Lösungen mit der den betreffenden diffundierenden Jonen zukommenden Geschwindigkeit erfolgt, kann man aus Versuchen ersehen, wo die Wanderung der Grenzschicht an dem Fortschreiten der Färbung, in einem horizontalen Rohre mit Teilung verfolgt werden kann, da die Schichten verschieden gefärbt sind. Derartige Versuche

ungen über den Zusammenhang zwischen osmotischen und elektrischen Kräften können die Wirkungen der Ausbreitung bezw. des Austausches der Jonen an den Grenzflächen der Schichten keine anderen sein, als diejenigen, welche schon in den Diffusionserscheinungen zum Ausdruck kommen. Nernst hat in seiner Arbeit (Zeitschr. physik. Chem. Bd. 2, p. 613, 1888) „Über die elektromotorische Wirksamkeit der Jonen“ seine Diffusionstheorie auf analoge Anschauungen gegründet. An der Grenzfläche befindliche H- oder OH-Jonen leiten die Elektricität weiter in die unveränderte Schicht hinein mit der aus ihrer „Beweglichkeit“ zu berechnenden Geschwindigkeit analog wie das Kaliumion aus der wässrigen KCl-Lösung in die Quecksilberschicht übertritt, wie wir oben sahen, und gehorchen ähnlichen Verteilungsgesetzen.

sind besonders von O. Lodge und D. Wetham[1]) angestellt worden, wobei durch Zusatz geeigneter Indikatoren die Geschwindigkeit der Wasserstoffionen direkt gemessen werden konnte. In den ersten derartigen Versuchen war die freie Beweglichkeit der Jonen und der Einfluss konvektiver (infolge der Verschiedenheit der Dichte oder von Erschütterungen), die Vermischung der Lösungen befördernder Strömungen noch nicht beseitigt worden. In späteren Versuchen wurde den Lösungen Gelatine zugesetzt und die Zersetzung geschah in einer U-förmigen Röhre. Dieselbe wurde z. B. mit NaCl-Lösung gefüllt, Gelatine und Phenolphtaleïn als Indikator zugesetzt und dann elektrolysiert. Das Fortschreiten der Natronlauge und damit die Geschwindigkeit der OH-Jonen ist aus der Bewegung der rötlichen Laugenzone gegen die ungefärbte unveränderte Flüssigkeit abzuleiten. Für 1 Volt Spannungsabfall auf den Centimeter beträgtdie Geschwindigkeit des Wasserstoffes in Übereinstimmung mit den Kohlrausch'schen Bestimmungen $^3/_{1000}$ cm in der Sekunde. Füllt man den einen Schenkel des U-Rohres mit gelatinierter $BaCl_2$-Lösung, den anderen mit K_2SO_4-Lösung, so lässt sich an dem Fortschreiten des Ringes von $BaSO_4$ die relative Geschwindigkeit der betreffenden Jonen feststellen. Auch für alle anderen Jonen lassen sich diese Methoden, je nach der Natur der Jonen etwas verändert, verwenden.

Um die praktisch sehr wichtige Frage der Verbreitung konzentrierter Lösungen gegeneinander zu entscheiden, ist diese Methode noch nicht benutzt worden. Einige elektrolytische Versuche des Verf. zeigten, dass bei der Elektrolyse einer 15 % Kochsalzlösung die Kathodenschicht, die etwa 8 % Lauge neben 1—2 % Salz enthält, gegen die unzersetzte Lösung sich annähernd mit einer Geschwindigkeit von $^9/_{10000}$ cm in der Sekunde bei 1 Volt Spannungsabfall auf den Centimeter verschiebt.

Bei allen Untersuchungen über die Bestimmung der Überführung oder zur Feststellung der Jonen einer Verbindung sind diese Erscheinungen der Verbreitung der Zersetzungsprodukte von wesentlicher Bedeutung für die Konstruktion der zu diesen Untersuchungen zu benutzenden Apparate, wie ich es selbst bei langjährigen Untersuchungen über derartige Fragen erfahren habe.

Auf die Untersuchung dieser für die Technik ebenfalls sehr wichtigen Vorgänge an den Grenzschichten ist bisher wenig Wert gelegt worden, und dieselben sind daher noch in vielen Beziehungen ganz unerforscht. Weder liegen genügende Versuche vor über die Geschwindigkeit der Ausbreitung der Schichten unter den verschiedensten Bedingungen der Konzentration, der Temperatur besonders für die Jonen H, K, Na und OH, ausser den eben erwähnten von den englischen Forschern, die mehr auf die Ermittelung der absoluten Jonengeschwindigkeit Wert legten, noch auch über den Substanzaustausch bezw. die Konzentrationsänderungen bei zwei Schichten unter dem Einfluss des Stromes.

Die Grundfrage, die hier zunächst zu erledigen wäre, ist diejenige bezüglich des Verhaltens von Salzgemischen gegen den elektrischen Strom. An der Grenzfläche tritt immer ein Gemisch in Berührung mit einem einheitlichen Salz. Der Übergang der Jonen und der Elektrizität von einer Zone in die andere muss nun so erfolgen, als ob die unveränderte Schicht selbst, analog wie Quecksilber, eine (flüssige) Elektrode wäre.[1]) Die Diffusion bewirkt alsdann einen Austausch der Jonen des Elektrolyten und denen der bei der Zersetzung an der Elektrode gebildeten Substanz. Dieser Austausch schreitet von Jon zu Jon fort, ohne dass besondere Kräfte auftreten.

Bildet eine gemischte Lösung den Elektrolyten, so ist sowohl der Fall möglich, dass der Strom nur von dem einen Jon geleitet wird, oder aber der, dass sich der Strom zwischen die beiden Anionen oder Kationen gemäss ihren Beweglichkeiten verteilt. Wie weit nun eine solche Stromverzweigung oder einheitliche Leitung die Art der Abscheidung von verschiedenen Substanzen an der Elektrode, in unserem Falle also das Fortschreiten der Jonen in die angrenzenden Schichten und eventuelle Umsetzungen dieser Jonen beeinflusst, muss noch durch weitere Beobachtungen festgestellt werden. Die bisherigen Untersuchungen besonders über die Leitfähigkeit von Salzlösungen, sprechen nicht sonderlich zu Gunsten der Stromteilung nach Massgabe der Leitfähigkeit.[2])

[1]) Vgl. Zeitsch. phys. Chem. 1893. 11. 220. Proc. Roy. Soc. 1895. 58. 182.

[1]) Dass die Trennungsfläche, wie bei der elektrolytischen Amalgambildung, als Elektrode wirkt, sieht man an solchen Versuchen, wo die beiden angrenzenden Lösungen verschiedener Dichte durch eine Membrane (Fischblase, Schweinsblase, Thon etc.) getrennt sind. Auf derselben scheiden sich leicht Schwermetalle wie Cu, Pd als Metalle ab. Es gelten also für die Vorgänge an den Grenzflächen alle die obigen Betrachtungen über die Umladung der Jonen und die Änderung der Lösungstension an den Elektroden, über die wir quantitativ noch sehr wenig genaues wissen.

[2]) Die einzige Theorie, die über diese Frage als Folge des Teilungsgleichgewichtes in Lösungen Auskunft giebt, ist die von Arrhenius aufgestellte Theorie der isohydrischen Lösungen. Dieselbe stützt sich aber nur auf das Verhalten des Stromes gegen ein Gemisch von Säuren und zwar organischen.

Entscheidend wären in dieser Beziehung Bestimmungen über die Wanderung der Jonen in gemischten Lösungen, z. B. von $KCl + K_2SO_4$, $KCl + KOH$, $HCl + BaCl_2$, wobei die verschiedenen Jonen auch möglichst solche von verschiedenen Geschwindigkeiten sein müssten. Würde der Strom nur das eine Salz (was freilich in dieser Ausdehnung nicht anzunehmen ist) durchfliessen bezw. mit dessen Jonen gehen, so könnten auch nur die Jonen dieses Salzes gewandert sein und damit würde allein die Konzentration der letzteren verändert werden (etwa H, OH, SO_4), während die Konzentration der übrigen (Cl und Ba) unverändert bleiben müsste. Hittorf hat zwar einen derartigen Fall untersucht ($KCl + KI$). Hier handelt es sich aber nur um Anionen, die nicht sehr in ihrer chemischen Natur und gar nicht in ihrer Beweglichkeit verschieden sind, und überdies ist auch die erreichte Genauigkeit im Vergleich zu den übrigen Versuchen gering. Dagegen liegen Versuche von Chassy[1]) vor, die gegen diese Teilung sprechen. Die Konzentrationsänderungen werden ausser auf die Überführung auf eine Mitführung des unzersetzten Salzes durch den Strom (und zwar für je ein Äquivalent einen für alle Fälle gleichen Bruchteil des Molekulargewichts) zurückgeführt. Bei der Elektrolyse eines einheitlichen Salzes ist solche Mitführung durch die Bestimmung der Konzentrationsänderungen an den Elektroden nicht nachzuweisen.

Vom Standpunkt der Anschauungen über die Jonenbewegung und Stromleitung, besonders unter Annahme der Theorie von der Haftintensität bezw. Lösungstension wäre ein solches Verhalten nicht unmöglich. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die alte Annahme von Magnus die richtige ist, dass nur ein Salz bezw. Jon, sobald man unterhalb einer „kritischen" Stromdichte bleibt, elektrolysiert wird, d. h. den Strom leitet, von ihm transportiert, und sich (wenn es ein Jon mit kleiner Tension ist) in elektrisch neutralem Zustand abscheidet, während das andere Jon gänzlich (?) unverändert bliebe. Erst bei grösserer Stromdichte beteilige sich dann auch das zweite Jon. Das würde sich etwa folgendermassen erklären lassen: Die Kapazität eines Jons zur Annahme der Ladung von 96000 Coulombs, die jedem Jon zukommt, kann durch die Gegenwart eines zweiten Jons sehr wohl, wie die Lösungstension, vermindert werden. Es werden und dürfen sich aber nur solche Jonen an der Stromteilung, gemäss dem Faraday'schen Gesetz, beteiligen, die das Maximum der Ladung besitzen. Jonen mit geringerer Aufnahmefähigkeit müssten daher dem Strom gegenüber passiv bleiben.

Überschreitet man die kritische Stromdichte, die für jedes Gemisch eine andere sein wird, erreicht man also den Punkt, wo die vorhandene elektrische Energie im Hinblick auf die Geschwindigkeit der in der Nähe der Elektroden befindlichen Jonen der einen Art zu gross wird, um von diesen allein aufgenommen oder abgegeben zu werden, so muss, damit nicht ein Überschuss von freier Elektricität an den Elektroden oder bei der Schichtenbildung an der Grenzschicht entsteht, auch das zweite Jon an dem Energietransport teilnehmen.[1])

Inwieweit kann man nun die typische Elektrolyse verwirklichen?

Wie oben auseinandergesetzt, ist bei jeder Elektrolyse die Möglichkdit vorhanden, dass es zur Bildung einer Grenzschicht kommt, die während der Dauer der Elektrolyse erhalten bleibt. Dieser Fall ist aber nicht so leicht auch experimentell herzustellen. Die Ausbildung sowie die Erhaltung der Grenzschicht erfordert je nach der Natur und Dichte der verschiedenen Zusetzungsprodukte eine besondere Anordnung. Am leichtesten lässt sich die Schichtenbildung durchführen, wenn sich keine Zusetzungsprodukte, sondern nur Schichten verschiedener Konzentration bilden, wie wir es an den Hittorf'schen Untersuchungen betreffs des $CuSO_4$ gesehen haben. Hier tritt die Schichtenbildung sofort auf. Scheiden sich aber heterogene Substanzen in den Lösungen aus, so dauert es erst eine geraume Zeit, ehe das Diffusionsgleichgewicht hergestellt ist, und damit Schichtenbildung eintritt. Die Abscheidung heterogener Substanzen in den Lösungen ist in der Regel ausser mit der Änderung des spezifischen Gewichts auch mit Gasentwickelung verbunden. Meistens werden die entstandenen Produkte schwerer, während die Gase nach oben steigen.

Zersetzt man beispielsweise eine Kochsalzlösung, so bildet sich an der Kathode Lauge, während Wasserstoff entweicht. Wäre die Kathode am Boden angebracht (Fig. 1),

[1]) Compt. rend. 1889. 108, 606. Ann. chim. phys. (6) 1890. 21. 241—288.

[1]) Da sich, wie wir oben sahen, aus der kritischen Stromdichte, bei der die Abscheidung des zweiten Jons beginnt, die Jonenbeweglichkeit bestimmen lässt, so scheint wohl auch ein innerer Zusammenhang zwischen der Kapazität (der Aufnahmefähigkeit der Jonen für Elektrizität), der Lösungstension (der relativen Geneigtheit bezw. Leichtigkeit zur Aufnahme von Ladungen überhaupt) und der Jonenbeweglichkeit zu bestehen. Ein direkter Zusammenhang zwischen Jonenbeweglichkeit und Lösungstension ist indessen nicht vorhanden.

so würde, wenn sich die Natronlauge schichtenförmig unten angesammelt hätte, doch das emporwirbelnde Gas diese Schicht sofort zerstören. Eine solche Anordnung führt also nicht zum Ziele. Es bleibt daher nur eine Anordnung der Kathodenlösung wie in Fig. 2.

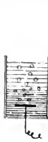


Fig 1.

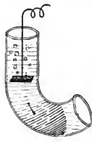


Fig. 2.

Die Elektrode muss höher gelegt werden, so aber, dass das Gas nicht in den Weg des Stromes eintritt. Befindet sich indessen die Elektrode in dem oberen Teil der Flüssigkeit, so muss anfänglich die Natronlauge wegen ihrer grossen Dichte in Wirbelfäden herabsinken und wird daher die Schichtenbildung so lange verzögern, als nicht die Dichtigkeit der Lösung bis unten hin die gleiche geworden ist. Hierzu bedarf es natürlich erst einer längeren Zeit, während der Elektrolyse fortwirkt. Hat sich die Lauge gleichmässig in dem einen Schenkel des U-Rohres und noch etwas in den zweiten hinein verteilt, so ist jeder Grund zu Störungen durch Wirbelbewegungen ausgeschlossen und es tritt, aber erst in beträchtlicher Entfernung von der Kathode, die Bildung der Grenzzone ein.

Ist dieses Anfangsstadium überschritten, so tritt stationäres Gleichgewicht ein. Die Dauer dieses Stadiums ist für alle Lösungen je nach der Konstruktion und Dimension der Apparate und Beschaffenheit der Lösungen verschieden. Das Bestehen eines solchen Anfangsstadiums verhindert es, dass die Konzentration der Zersetzungsprodukte eine bestimmte Grenze überschreitet, was insofern auch von Bedeutung ist, als bei zu grosser Konzentration die Widerstände dieser Elektrodenschichten wieder zunehmen können. Es ist Sache des Versuches, das günstigste Verhältnis zwischen der Dauer des Anfangsstadiums und der grösstmöglichen Anreicherung der Zersetzungsprodukte zu erhalten. Die Elektroden dürfen daher weder zu nahe am Boden, noch zu nahe an der Oberfläche der Flüssigkeit angebracht werden. In beiden Fällen würde eine sehr lange Zeit bis zur Ausbildung der Grenzzone verfliessen. Bei zu grosser Entfernung von der Oberfläche würden die Strömungen durch die Gase, die eine grosse Flüssigkeitssäule passieren müssen, zu gross werden, bei zu kleiner die Wirbel durch das Herabsinken der Lauge zu stark werden. Diese Strömungen werden sich in das Innere der Flüssigkeit fortsetzen und weit die Lauge in das Innere der Lösung verbreiten.

Sind erst die Wirbelströmungen ausgeglichen, so können weiterhin mechanische Störungen, wie wir schon sahen, nur noch wenig die Grenzschicht beeinflussen. Dieselben dürfen aber nicht dauernd vorhanden sein. Es sind daher in der Konstruktion der Apparate alle solche Anordnungen zu vermeiden, die zu Wirbelströmungen Anlass geben. In erster Linie ist es dazu notwendig, dass der Apparat möglichst überall gleichen Querschnitt hat, sodass nicht an einzelnen Stellen ein Zusammendrängen der Stromlinien stattfindet. Hierbei würden einerseits durch die starken Widerstandsänderungen dauernd lokale Temperaturerhöhungen eintreten, welche ein Hin- und Herströmen der Lösung bedingen. Andererseits treten an verengten Stellen *endosmotische* Strömungen und Erscheinungen auf, die unter dem Begriff der Elektrostenolyse zusammengefasst werden.[1])

Die Bedingungen, unter denen ein typischer Verlauf der Elektolyse in unbewegten Lösungen zu Stande kommen kann, sind also der Ausschluss von Diaphragmen und eine Strombahn von möglichst gleichmässigem Querschnitt, wobei die Elektroden horizontal angeordnet sind. Willkürlich bleibt nur die Lage der Elektroden zu einander und zum Niveau der Flüssigkeit, ihre Entfernung und die Form des Apparates. Die Entfernung der Elektroden wird im Hinblick auf die Ökonomie der Anordnung im Betriebe möglich klein gemacht werden. Die Lage der Elektroden und die Form des Apparates hängt von der Natur der zu zersetzenden Salze und der Zersetzungsprodukte ab, da hier das spezifische Gewicht der Schichten und die Gasentwicklung in Betracht kommt. Keinesfalls dürfen die Gasblasen die Stromlinie treffen.

Einige Beispiele über die Zersetzung verschiedener Salze mögen die Modifikationen klar machen, welche die Strombahn und die Lagerung der Elektroden für verschiedene Elektrolyte erfährt, damit das allgemeine Prinzip der Schichtenbildung und des Diffusionsgleichgewichts aufrecht erhalten wird. Die allgemeinste schematische

[1]) Vergl. unten.

Anordnung, welche für alle Zersetzungen angewandt werden kann, ist die Anordnung in einem doppelten U-Rohr (Fig 3).

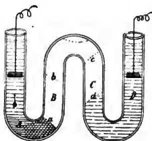


Fig. 3.

Der Apparat sei mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron von etwa 15 % gefüllt. Man erhält alsdann, nachdem der Strom zwischen unlöslichen Elektroden längere Zeit hindurchgegangen ist, folgendes Verteilungsbild für die verschiedenen Produkte. Die in dem Schenkel *A* entstehende Natronlauge füllt den ganzen Schenkel aus und wird das Bestreben haben, nach *B* zu diffundieren. Unter Wirkung des elektrischen Stromes bildet sich eine durch Färbungen oder durch Schwimmer unter Benutzung des Unterschiedes der spezifischen Gewichte sichtbar zu machende scharfe Grenzschicht der Lauge, die etwas Salz noch enthält, gegen die unveränderte Lösung (bei *a*) in *B* und in einem Teil von *C* aus. Ebenso befindet sich bei *d* eine Grenzschicht der Säure gegen die unveränderte Lösung. *d* ist weiter von der Anode, als *a* von der Kathode entfernt, wegen der grösseren Beweglichkeit des Säurewasserstoffes. Die an den Elektroden entweichenden Gase können nicht auf die Grenzzonen einwirken. Bei fortgesetzter Elektolyse dringt die Lauge, die immer mehr ihren Salzgehalt verliert, bis *b*, die Säure bis *c* vor. In diesem Moment wäre die Elektrolyse zu unterbrechen, da dann die spezifisch schwere Säure nach dem Schenkel *B* übertreten und sich mit der Lauge mischen könnte. Solange die beiden Grenzschichten noch durch eine Schicht unveränderter Lösung in *B* und *C* getrennt sind, sind die Zersetzungsprodukte auch vollkommen getrennt. Die Anwendung eines Diaphragmas zur Trennung der Zersetzungsprodukte ist daher nicht nötig. Das Diaphragma wird durch die unveränderte mittlere Flüssigkeitsschicht während der Dauer der Elektrolyse ersetzt.

(Fortsetzung folgt.)

BRIEFKASTEN.

Wahrung der Priorität gegen das D. R. P. No. 83170.

(Der thermoelektrische Generator)

von *Rudolf Mewes*, Ingenieur und Physiker, Berlin.

In der letzten Nummer der elektrochemischen Zeitschrift hat Herr Gustav Wilhelm Meyer den ihm patentierten thermoelektrischen Generator (D. R. P. Nr. 83170) beschrieben und erklärt. Ich bemerke dazu, dass dieser Stromerzeuger in seinen wesentlichsten Theilen von mir schon im Jahre 1892 in der „Neuzeit" nicht nur beschrieben, sondern das Princip desselben auf Grund der elektrischen Wellentheorie in einer Reihe von Artikeln begründet worden ist. Die diesbezüglichen Arbeiten habe ich im II. Teile meines Buches „Kraft und Masse" (Verlag von Albert Friedländer's Druckerei, Berlin, Jerusalemerstr. 66, 1894) nochmals im IV. Kapitel, das über die Erzeugung der Elektricität handelt, abdrucken lassen. Ich lasse zum Beweise der Priorität folgende Stelle jenes Kapitels auf S. 22 u. 23 hier folgen: „Im Anschluss an die vorstehenden Darlegungen über das Wesen der Elektricität ist hier zunächst noch kurz auf die Erzeugung der dynamischen Thermoströme hinzuweisen. — Die bisherigen Thermosäulen gleichen als Stromerzeuger den galvanischen Batterien im Principe vollkommen, denn ebenso wie bei diesen die durch chemische Prozesse erzeugte Wärme die Stromursache ist, so ist auch bei den Thermosäulen die durch den Verbrennungsprozess gewonnene Wärme die eigentliche (alleinige) Stromquelle. In der That kann man den Thermosäulen kaum ein anderes Anwendungsgebiet zusprechen als dasjenige, in dem bereits die galvanischen Batterien sich haben verwenden lassen. Mit diesen haben sie ja nicht nur die Konstanz, sondern auch den verhältnismässig hohen Erzeugungspreis des elektrischen Stromes gemeinsam. Sollten sich nun die Thermoströme nicht auf ähnliche Weise, wie dies bei Erzeugung der Induktionsströme geschieht, durch Zuhülfenahme der mechanischen Kraft einer Dampfmaschine verstärken lassen? Nach der von mir aufgestellten Ansicht über die Wesensindentität der Wärme und Elektricität muss dies möglich sein. Demnach entstehen, wenn man eine Thermokette so auf eine lange parallelepipedische Latte aufwickelt, dass die dem Nordpol entsprechenden Lötstellen auf der einen Schmalseite, die dem Südpole entsprechenden auf der anderen liegen, bei der Drehung dieser Spirale um die Längsachse zwischen einem Wärme- und Kältepol Thermoströme von wechselnder Richtung, die man durch einen Kommutator in derselben Weise wie bei den magnetelektrischen Maschinen gleichrichten kann.

Hieraus geht deutlich hervor, dass das thermodynamische Princip, auf dessen Verwendung Herr Meyer so grossen Wert legt, von mir schon lange vorher aufgefunden, begründet und, wie ich bemerken kann, im Kleinen erprobt worden ist.

Darmstadt, am 17. Februar 1896.

Sehr geehrte Redaktion!

Im Anschluss an obige „Wahrung der Priorität gegen das D. R. P. No. 83170“ bitte ich um Aufnahme folgender

Erwiderung.

Herr Rudolf Mewes nimmt, bezugnehmend auf die in der „Neuzeit“ im Jahre 1892 von ihm erschienenen Artikel, die alleinige Priorität des Gedankens in Anspruch, bei der thermoelektrischen Stromerzeugung die intermittierende abwechselnde Heizung und Abkühlung der Pole anzuwenden.

Hierzu bemerke ich, dass sich nirgends in Herrn Mewes Schriften dieser Gedanke klar und präzis ausgeführt vorfindet. Ferner spricht derselbe Herr von einer Kombination zwischen Dampfmaschine und thermoelektrischen Generator. Er macht sich also von dem unrationellen Dampfmotor nicht unabhängig. Die Nutzanwendung eines thermoelektrischen Generators nach seinen Prinzipien wäre demnach eine rein illusorische. Anders bei meinem Verfahren zum Erzeugen von thermoelektrischen Strömen, wo (unter Umständen) der mechanische Antrieb durch einen von den thermoelektrischen Strömen selbst bethätigten Elektromotor bewirkt wird.

Meine Versuche mit dem thermoelektrischen Generator datieren bereits vom Anfang des Jahres 1892. Schon damals wandte ich das Prinzip der intermittierenden abwechselnden Heizung und Abkühlung der Lötstellen an, zu einer Zeit, wo Herr Mewes die Gedanken über eine thermodynamische Stromerzeugung noch gar nicht ausgesprochen hatte.

Die Versuche waren aber damals von keinem ermutigenden Erfolg, da alleinige Anwendung der abwechselnden intermittierenden Heizung und Abkühlung der Lötstellen noch lange nicht das Problem „Elektrizität aus Wärme“ zur Lösung bringt. Hierzu gehört auch eine entsprechende Umgestaltung der Pole und eine eigenartige Auswahl von Materialien möglichst geringer Wärmekapazität.

Erst als ich alle diese Umänderungen an meinem thermoelektrischen Generator vollzogen hatte, erst dann gelang es mir günstige Resultate zu erzielen, die es der Mühe wert erscheinen liessen, auf den Apparat ein Patent zu nehmen. Von den Versuchen des Herrn Mewes habe ich bis jetzt nichts vernommen, was mich zu der Annahme drängt, dass die Versuche mit dem thermoelektrischen Generator des Herrn Mewes keine wesentlich günstige Resultate geliefert haben.

Ferner möchte Herr Mewes bedenken, dass es leichter ist, einen Gedanken allgemein auszusprechen, als diesen praktisch und konstruktiv durchzubilden.

Nach alledem kann ich mir wohl gestatten, die Priorität des Verfahrens zum Erzeugen von thermoelektrischen Strömen D. R. P. 83170 für meine Person allein in Anspruch zu nehmen, umsomehr da das Prinzip desselben zu einer Zeit angewandt wurde, wo Herrn Mewes Ansicht über diesen Gegenstand noch nicht an die Öffentlichkeit gelangt waren.

Zur Erfindung meines thermoelektrischen Generators bin ich auf rein experimentellen Wege gelangt. Auch sind meine Arbeiten über denselben noch lange nicht abgeschlossen. An der Behebung verschiedener Mängel bin ich gegenwärtig beschäftigt und hoffe ich binnen kurzem der Praxis einen neuen rentablen und kompendiösen Stromerzeuger zur Verfügung zu stellen.

Genehmigen Sie den Ausdruck meiner vorzüglichsten Hochachtung

Gustav Wilhelm Meyer.

REFERATE.

Die Leitfähigkeit von Legierungen. Le Chatelier. (The Electrical Review. 1896, 947. 80n. Bulletin de la Societé d'Encouragement pour l'Industrie Nationale. 1895. 384.)

Calvert, Matthiessen, Lodge, Roberts-Austen und Kamensky haben über diesen Gegenstand Untersuchungen angestellt, deren Resultate der Verf. in übersichtlicher Form zusammenstellt, und aus denen er zu dem Ergebnis kommt, dass man aus der Veränderung in der Leitfähigkeit Schlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Verbindungen ziehen kann, und zwar nach folgenden drei Hypothesen: 1. Die Legierung entsteht durch Zwischenlagerung von Krystallen der verschiedenen an der Zusammensetzung beteiligten Metalle. 2. Die Legierung besteht aus obiger Anordnung mit einem Zusatze von Krystallen gewisser bestimmter Verbindungen der dieselbe zusammensetzenden Metalle. 3. Die Legierung besteht aus einem homogenem Gemische der dieselbe bildenden Metalle.

Im ersten Falle sollte die Leitfähigkeit gleich der Summe der Leitfähigkeiten der zusammensetzenden Metalle, jedes für sich in solcher Menge, wie es in der Legierung vorliegt, sein. Mit anderen Worten: drückt man die Zusammensetzung einer Legierung von zwei Metallen durch das Volumen eines derselben, enthalten in 100 Voluminis der Legierung, aus, so würde die Kurve der Leitfähigkeit eine gerade Linie sein, welche die Leitfähigkeiten der beiden Metalle verbindet. Im zweiten Falle würde die Kurve der Leitfähigkeit eine gebrochene Linie, zusammengesetzt aus zwei Segmenten sein, welche die Leitfähigkeiten eines jeden der reinen Metalle mit derjenigen ihrer schliesslichen Mischung vereinigen. Im dritten Falle würde die Kurve der Leitfähigkeit eine fortlaufende Kurve sein, welche durch die Leitfähigkeiten der beiden Metalle hindurchgeht.

Mathiessens Untersuchungen zeigen, dass die erste Hypothese in gewissen Fällen eintrifft, nämlich bei Legierungen gleicher Teile der Metalle

Blei, Zink, Cadmium und Zink. Bei den meisten anderen Metallen zeigt die Kurve eine nicht vorherzusehende Form.

Die Untersuchungen von Matthiessen, Lodge und Kamensky erweisen durch ein Maximum der Leitfähigkeit die Existenz folgender Verbindungen: Sn Cu_3; Sn_2 Au; Ag_2 Cu und Sb Cu.

B.

Eine neue Form von Wasserbatterien. Louis W. Austin und Charles B. Thwing. (The Electrical Review 1896. 948. 101.)

Die alte Form der Wasserbatterien, bestehend aus einem Zinkkupferpaar in Probiergläsern, die in Paraffin gesetzt sind, ist unbequem zu füllen, so bald man eine grosse Anzahl Zellen braucht, da jede Zelle einzeln gefüllt werden muss, und zwar mit grosser Vorsicht, um die Isolierschicht nicht nass zu machen. Vor einigen Jahren schlug Rowland eine Batterie vor, welche aus Kupfer-Zinkpaaren bestand, die auf die untere Seite einer Glasplatte mit Cement befestigt waren und zwar so nahe an einander, dass zwischen jedem Paare durch Kapillarität ein Wassertropfen hängen blieb, wenn man die Metallenden in Wasser tauchte. Dieser Tropfen verdunstete in einer halben Stunde; diese Missstände machten den Wunsch nach einer Neukonstruktion rege.

Die nachstehend beschriebene Batterie wurde zu elektrometrischen Messungen konstruiert und funktioniert vortrefflich. Es wurden Zink- und Kupferdrähte geschnitten und mit Hülfe von Nägeln, die in einen Holzblock geschlagen wurden, gebogen wie Fig. 4 zeigt. Bei den Zinkstreifen wurde Teil t weggelassen. Die Zinkkupferpaare werden dann in der in Fig. 5 angedeuteten Weise

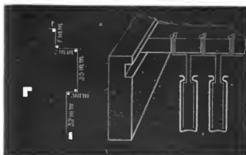


Fig. 4. Fig. 5.

auf einem Brett von Tannenholz befestigt, das dann zum Zwecke der Isolation mit Schellacklösung bestrichen wird. Über jedes Plattenpaar wird ein Arzneigläschen gestülpt, welche an seiner Einkerbung durch die Drähte selbst gehalten wird. Die Batterie wird durch Eintauchen in ein Wassergefäss mit Wasser gefüllt. Zu den von den Verf. ausgeführten Messungen wurden 10 solche Brettchen, jedes mit 100 Zellen benutzt. Die Batterie funktioniert ohne Neufüllung mehrere Wochen.

W.

Über die Verwendung der Kohle als Widerstandsmaterial. (Zeitschr für Elektrot. 1896. 3. 85.)

Die wertvollste Eigenschaft der Retortenkohle gegenüber metallischen Leitern als Widerstandsmaterial ist ihr hoher spezifischer Widerstand, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Widerstandskoeffizient der Kohle: 0,0075 Ohm-Centimenter; Widerstand eines Kohlenstabes von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt 75 Ohm bei 0^0; Temperaturkoeffizient 0,00052.

Das Verhältnis gegenüber den gebräuchlichsten Metallen für Widerstände zeigt folgende Tabelle:

Metall	Widerstand von 1 m Länge bei 1 mm^2 Querschnitt für 0^0 Cels. in Ohm	Temperatur-Koefficient für 1^0 Cels.	Verhältnis des Widerstandes zu jenem der Kohle
Kupfer, ausgeglüht	0·0157	0·00387	1 : 4760
Nickel	0·1240	0·0036	1 : 600
Neusilber......	0·2800	0·00036	1 : 260
Nickelin.......	0·31—0·42	0·0003	1 : 240—1 : 170
Patentnickel (v. Basse & Selve)	0·31	0·0002	1 : 240
Mangannickel-kupfer.......	0·45	—0·00003	1 : 160
Kruppin.......	0·8395	0·0007	1 : 89
Mangankupfer..	0·95	0·00004	1 : 79

Die spezifische Stromdichte ist sehr gering. Sie beträgt für Homogen-Lichtkohlen des mittleren Durchmessers von 8 mm unter der Annahme freien Luftzutrittes circa 0.125 Ampère für eine endgültige Temperaturzunahme um 100^0 C.

Auf der der Kurvenschar *A* bis *F* zugehörigen Ordinate sind im Maasstabe 1 mm = 0·002 Ampère die Stromstärken pro mm^2 Kohle aufgetragen. Die der jeweiligen Stromdichte entsprechende Temperaturerhöhung findet man auf der Abscisse im Maasstabe 1 mm = 1^0 C.

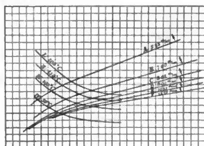


Fig. 6.

Aus dem gegenseitigen Abstande dieser Kurven lässt sich zwar schon erkennen, im welchem Verhältnis sich bei gleicher Temperaturerhöhung die Stromdichte bei verschiedenem Leiterquerschnitt ändert, einen besseren Überblick gewährt jedoch

die unmittelbare Betrachtung der Linien gleicher Temperatur. Die Kurven I, II, III, IV entsprechen einer konstanten Temperatur von 200°, 150°, 100°, 50°, C. über jener der umgehenden Luft; die Ordinaten stellen die Stromdichte dar, die Abscissen die Kohlenquerschnitte im Maasstabe 1 mm = 0·5 mm².

Der theoretische Verlauf dieser Kurven wird in dem einen Sinne durch das geringe innere Wärmeleitungsvermögen des Materiales (0·00036), im entgegengesetzten Sinne durch das hohe Wärme-Emissionsvermögen der Kohle beeinflusst und es ist aus dem erst erwähnten Grunde schon angezeigt, die maximale Grösse des Querschnittes ziemlich niedrig zu halten.

Bei der Herstellung von Kohlenwiderständen[1]) sind die einzelnen Kohlenleiter — aus technischen Gründen eignen sich am besten runde Lichtkohlen gewöhnlicher Länge — zwischen zwei Schieferplatten so gelagert, dass eine ungehinderte Ausdehnung des Materiales möglich ist. Die zur Hintereinanderschaltung der einzelnen Kohlen notwendigen Verbindungen erlauben gleichzeitig die genaue Einstellung des innerhalb seiner ganzen Grösse regulirbaren Widerstandes; sie sind ferner in ihrem Querschnitt und an ihren Kontaktflächen so bemessen, dass der Apparat ohne Schaden durch längere Zeit die doppelte Strombelastung erträgt.

Von den freien Enden der ersten und letzten Kohle führt eine Verbindung zu den beiden Stromanschlussklemmen. S. R.

Ueber die Spannung in den Akkumulatoren. (El. Rdsch. 1896. S. 80.)

Eine hintereinandergeschaltete Batterie von 300 Elementen der Zentralstation Zürich-Hirstanden ergab nach Schoop einen Widerstand von ca. 1,5 Ohm bei offenem Stromkreis. Statt des zu erwartenden Abfalles bei 20 Amp. Entladungsstrom von 30 Volt betrug derselbe nur etwa 7—10 Volt.

Durch Widerstandsbestimmung nach der Kohlrausch'schen Methode ergab sich, dass meist der Widerstand eines entladenen Akkumulators viel grösser, als der eines geladenen war.

Wenn man einen frisch geladenen Akkumulator in einen offenen Stromkreis einschaltet, wird sich sein Widerstand sogleich vermindern. Der Widerstand des Elements im offenen Stromkreise hängt ebenfalls von der für die Ladung und Entladung des Akkumulators benutzten Stromstärke ab, ausserdem von der Temperatur und dem Grad der Schwefelsäure. Der Widerstand modifiziert sich mit der Eigenschaft der Elektroden und diese ändern sich mit der Zeit.

Die grossen Akkumulatoren zeigen einen sehr kleinen, die kleinen einen verhältnismässig grösseren Widerstand. Der Widerstand kann durch die Bestimmung der Veränderung der Klemmenspannung bei Aenderung des Ladungs- und Entladungsstromes bestimmt werden. Die Abnahme der Klemmenspannung wird, sobald bei Gegenwart eines Widerstandes im Akkumulator die Stromstärke während der Entladung wächst, nach dem Ohm'schen Gesetze gleich dem Widerstand dividiert durch die Intensität sein. Folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Resultate.

[1]) Die diesbezüglichen Patente wurden von der elektrotechnischen Fabrik „Sirius" in Wien erworben.

Entladung Ampères		Klemmenspannung zu 35 Amp.	Klemmenspannung zu 62 Amp.	Differenz	Widerstand in Ohm.
31	Ampère-Stunden.	396	392	4	0,00074
62		392	390	2	0,00037
93		386	385	1	0,00018
124		380	377	3	0,00055
155		376	364	12	0,00022
186		367	350	17	0,00315

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass der Widerstand des Akkumulators sich verändert und dass derselbe für die benutzten Stromstärken den Minimal-Widerstand zeigt, sobald er halb entladen ist. Hierauf wächst er und erreicht etwa den 17fachen Wert der Minimal-Differenz. Aber diese Ziffern sind der Wirklichkeit nicht ganz angemessen, weil vorausgesetzt wurde, dass die E. M. K. des Akkumulators während der ganzen Entladungsdauer konstant bleibt, was nicht der Fall ist. M. Kr.

Braunstein-Element. Zeller & Co., Sonthofen. (El. Rdsch. 1896, S. 83.)

Dasselbe besteht aus einer prismatischen kastenförmigen Kohlenelektrode, deren Hohlraum mit einer angefeuchteten Mischung aus ungefähr gleichen Teilen Retorten-Graphit und bestem Pyrolusit in feinkörniger Masse ganz gefüllt wird. Als positive Elektrode dient eine amalgamierte Zinkplatte. Beide Elektroden sind durch eine etwa 5 mm dicke Platte aus grobem Filz getrennt. Auf der Rückseite der Zinkelektrode liegt zur Verbindung der Elemente ein Streifen dünnes Zinkblech mit aufgelegter halbrunder Holsleiste.

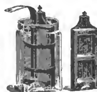


Fig. 7.

Das Ganze wird durch zwei starke Kautschuckringe oder durch Umschnürung mit Hanfkordel zu einem kompakten Ganzen zusammengehalten. In der Flüssigkeit verkürzt sich die Kordel wodurch gleichzeitig ein Druck auf die depolarisierende Masse stattfindet. Zu den Elementen können die gewöhnlichen 16 cm. hohen Leclanché-Gläser benutzt werden. Als Erregungsflüssigkeit dient zweckmässig eine Auflösung von 60 gr. Salmiak 30 gr. Kochsals und 30 gr. Chlorzink pro Element in Wasser, hierdurch wird die Bildung des schwer auflöslichen Zinkoxychlorids vermieden.

Die Kohlenelektroden und Filzplatten bleiben immer brauchbar und die Zinkelektrode wird ganz ausgenutzt, ein grosser Vorzug gegenüber den Trockenelementen. Die Zinkelektrode berührt den Boden des Glasgefässes nicht, wodurch Kurzschlüsse im Element vermieden werden. Auch arbeitet das Element noch gut, wenn beinahe alle Flüssigkeit verdunstet oder durch Bruch eines Glases ausgelaufen ist. Die Elemente haben eine Höhe von 16 cm. und liefern 4 Ampère bei 1,5 Volt. M. Kr.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Apparat zur Ausführung der durch Patent Nr. 76047 geschützten Elektrolyse von Salzlösungen. James Hargreaves in Farnworth-in-Widnes (Lancaster) und Thomas Bird in Cressington b. Liverpool (England). D. R. P. 83527. Zusatz zum Patente 76047.

Nach dem durch D. R. P. 76047 geschützten Verfahren werden Salzlösungen in der Weise elektrolysiert, dass man denjenigen Raum, welcher von dem mit dem Elektrolyten erfüllten Anodenraum durch ein Diaphragma und eine an letzterem dicht anliegende oder mit ihm verbundene durchbrochene Kathode getrennt ist, vom Elektrolyten freihält, wobei das sich an der Kathode ansetzende Kathion durch Dampf, feuchte Luft oder solche Gase oder zerstäubtes Wasser von ihr abgelöst werden kann.

Vorliegende Erfindung betrifft nun elektrolytische Apparate, welche zur Zersetzung von Chloriden, Jodiden, Bromiden, Nitraten und anderen Salzen entsprechend dem Verfahren des Haupt-Patents bestimmt sind, und hat den Zweck, die Herstellung bezw. Konstruktion solcher Apparate zu verbilligen, die Ausführung des genannten Verfahrens bequemer und vorteilhafter zu gestalten und den Apparaten selbst eine gedrängte massive Anordnung zu geben. Es ist zu bemerken, dass zur Ausführung des Verfahrens des Haupt-Patents bereits Elektroden vorgeschlagen sind (s. Patent 81893 [1]), welche aus einem einheitlichen, gleichzeitig leitenden und filtrierenden Körper bestehen, während bei vorliegender Erfindung, wie aus nachstehender Beschreibung erkenntlich ist, die freiliegenden Elektroden mit dem Diaphragma allerdings dicht vereinigt sind, aber immerhin noch von diesem unterschieden werden können. Ein dementsprechend eingerichteter elektrolytischer Apparat ist auf beiliegender Zeichnung durch Fig. 8 im senkrechten,

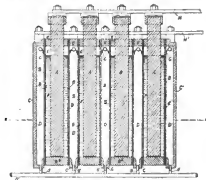


Fig. 8

durch Fig. 9 im wagerechten Schnitt nach *x-x* der Fig. 1 veranschaulicht.

Der neue elektrolytische Apparat ist senkrecht angeordnet und enthält eine Anzahl in den Elektrolyten eingetauchter Elektroden *A* — Anoden oder Kathoden — und eine andere Anzahl freiliegender Elektroden *B* — Kathoden oder Anoden —. Das Gehäuse des Apparates wird zweckmässig aus Endwänden C^1 C^x, Zwischenrahmen *C* und Zellenwandrahmen e, e^1, e^2, e^3 gebildet, welche zweckmässig mittelst Bolzen zusammengehalten werden.

Wenn die Elektroden, wie bei vorstehendem Beispiel, parallel geschaltet sind, so können die Endwände und Zwischenrahmen aus Gusseisen oder einem anderen Metall bezw. leitenden Material gefertigt sein und die Zellenwandrahmen e, e^1, e^2, e^3 aus Schiefer, Glas oder einem anderen Nichtleiter; die freiliegenden Elektroden *B* und die damit vereinigten Diaphragmen B^1 werden zwischen den verschiedenen Gehäuseteilen festgehalten. Die Elektroden können jedoch auch hinter einander geschaltet werden, und zwar derart, dass die Anode (ausgenommen diejenige, welche an die elektrische Leitung

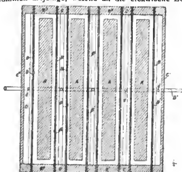


Fig. 9.

angeschlossen ist) mit der zu der nächst vorhergehenden Anode gehörigen Kathode verbunden ist; in diesem Fall ist es notwendig, die Zwischenrahmen und Endwände aus nichtleitendem Material herzustellen.

Die einzelnen Teile sind vorteilhaft in folgender Weise angeordnet. Die Endwand C^x begrenzt eine Sammelkammer *D* für das erzeugte Produkt, welche nach der anderen Seite hin durch eine vertikale Elektrode *B* abgeschlossen ist. Letztere ist nach der entgegengesetzten Elektrode zu mit einem durchlässigen Diaphragma verbunden. Die nächste Kammer oder elektrolytische Zelle *E*, welche wie alle Kammern oder Abteilungen bei vorliegendem Beispiel rechteckig gestaltet ist, wird durch einen Zellenrahmen e, e^1, e^2, e^3 umschlossen und enthält den Elektrolyten *F*. Die eingetauchte Elektrode *A* ist durch eine in der Rahmendecke *e* angeordnete entsprechende Öffnung hindurchgeführt. Zur Einführung des Elektrolyten und Ableitung entstehender Gase sind in diesen Zellen geeignete Öffnungen vorgesehen, von welchen in Fig. 8 je eine als punktierter Kreis angedeutet ist. Die andere Seite der Kammer *E* ist durch ein anderes durchlässiges Diaphragma B^1 mit daran angeschlossener Elektrode *B* gegen eine weitere Sammelkammer *D* abgegrenzt, welche von einem Zwischenrahmen *C* umschlossen und gegen die nachfolgende, mit Elektrolyten *F* gefüllte Zelle *E* durch Elektrode *B* und Diaphragma B^1 abgegrenzt ist u. s. w., bis der Apparat ähnlich wie durch Endwand C^x durch eine symmetrische Endwand C^1 nach der entgegengesetzten Seite hin geschlossen ist. Ein solcher Apparat umfasst eine Anzahl von Zellen *E*, welche mit dem Elektrolyten *F* gefüllt sind und in diesen eingetauchte Elektroden *A* enthalten, und eine um eins vermehrte Anzahl von Sammelkammern *D* für das an den parallelen Elektroden *B* erhaltene Produkt. Die Zellen und die Sammelkammern sind abwechselnd angeordnet. Leitungen *H* H^1 vermitteln die Verbindung der Elektroden mit der Stromquelle.

Sobald das Produkt in Form einer Lösung erhalten wird, sammelt sich dasselbe nicht in den Sammelkammern *D* an, sondern verlässt dieselben sofort durch die Auslassrohre *d* und gelangt in die Hauptableitung D^1.

In die Sammelkammern *D* werden zweckmässig Flüssigkeitsstrahlen oder Sprühregen *G* eingeführt, um

[1] Siehe diese Zeitschrift II. 184

die freiliegenden Elektroden abzuwaschen bezw. von denselben die ausgeschiedenen Stoffe zu entfernen; zu gleichem Zweck kann man auch Dampf, Luft oder irgend ein Gas anwenden.

Der Apparat kann auch mit nur einer einzigen Elektrolytzelle *E* und zwei Sammelkammern *L* zu jeder Seite derselben ausgestattet sein, in welchem Fall der Apparat zwei Endwände $C^2 C^1$, einen Zwischenrahmen c, c^1, c^2, c^3, zwei freiliegende Elektroden *B* mit daran anliegenden bezw. damit verbundenen Diaphragmen B^1 und eine in den Elektrolyten eingetauchte Elektrode *A* besitzt.

Die innere Elektrode *A* kann als Anode, die freiliegenden Elektroden *B* können als Kathoden dienen. Man kann auch die Stromrichtung umkehren, so dass die innere Elektrode *A* die Kathode bildet, während die freiliegenden Elektroden *B* alsdann als Anoden dienen. In einem solchen Fall kann man den Apparat zur Elektrolyse von Ammoniumsulfat verwenden. Ammoniak wird alsdann an der inneren Elektrode (*A* in diesem Fall Kathode) in Gasform ausgeschieden, während an den freiliegenden Elektroden (*B* in diesem Fall Anoden) Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird. Die Anoden können alsdann aus Platindrahtgewebe oder aus perforierten Kohlenplatten bestehen. Sobald Hitze für die Zellen zur Anwendung gelangt, vermehrt sich die Menge des entweichenden Ammoniakgases ganz erheblich, welches man ableitet und in gewöhnlicher Weise condensiert.

Schaltapparat zur Kontrolle der Ladung von Sammlern. George Robert Rollason, Charles Arthur Rollason in South Hampstead, Grfsch. Middlesex und Henry Fletscher in City of London, England. D. R. P. 82953.

Bei diesem in bekannter Weise mit Senkwaage arbeitenden Schaltapparat zur Kontrole der Ladung und Ermöglichung einer Überladung von elektrischen Sammlern, erfolgt die Abstellung der Erzeugermaschine durch

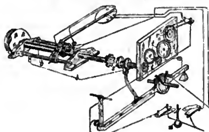


Fig. 10.

Umlegung des Riemens vermittelst eines von einer Senkwaage *m* eingerückten Triebwerkes *b* nicht sofort, wenn die Senkwaage ihren Stromschluss herstellt, sondern durch diesen Stromschluss wird zunächst eine Kuppelung *s* eingerückt. Ein hierdurch mitgenommenes Räderwerk *t* leitet erst nach einer bestimmten Zeitdauer durch einen zweiten Stromschluss *v* die Umstellung des Riemens ein.

Verfahren zur Elektrolyse. Dr. Willy Bein in Berlin. D. R. P. 84547.

Zur Zeit befindet sich die Industrie der elektrolytischen Kochsalzzersetzung an einem Wendepunkt. Nachdem längere Jahre hindurch fast ausschliesslich Verfahren mit polarisierbaren Elektroden und mit Diaphragmen versucht worden waren, sind jetzt die Verfahren mit Anwendung von Quecksilber so weit ausgebildet worden, dass nunmehr bei ihrer ökonomischen Überlegenheit ihre Durchführung im technischen Betriebe bevorsteht. Bei dieser Sachlage haben die anderen Verfahren nur dann Aussicht mit derselben konkurrieren zu können, wenn es ihnen gelingt, in möglichst einfacher Ausführung dieselbe Ausbeute, dieselbe Reinheit der Produkte zu erreichen.

Bei Verwendung von polarisierbaren Elektroden hat man versucht die Zersetzungsprodukte während der Dauer der Elektrolyse getrennt zu erhalten durch Einschaltung von Diaphragmen. Abgesehen von der Komplikation der Apparate durch dieselben ist es aber schwer, dauerhafte billige Diaphragmen zu finden, die gleichzeitig einen sehr geringen Widerstand bieten. Diaphragmen können auch aus theoretischen Gründen kaum den beabsichtigten Erfolg einer dauernden Trennung der Zersetzungsprodukte gewährleisten.

Einen neuen Weg schlägt nun das Verfahren ein: Die bei der Elektrolyse einer leitenden Lösung entstehenden Zersetzungsprodukte bleiben, wenn man Diaphragmen ausschliesst, so lange der Strom hindurchgeht — aber auch nur so lange — in der Nähe der Elektroden, wofern man durch passende Anordnung der letzteren Sorge dafür trägt, dass nicht etwa durch das grössere oder geringere spezifische Gewicht der entstehenden Verbindung und durch das damit verbundene Herabsinken oder Hinaufsteigen derselben, durch aufsteigende Gasblasen, durch starke lokale Temperaturerhöhungen u. s. w. Wirbelströmungen in der Lösung hervorgerufen werden. Die in dieser Weise an den Elektroden angehäuften Zersetzungsprodukte sind durch eine aus der unveränderten Flüssigkeit bestehende Trennungsschicht getrennt.

Es hat sich nun durch Untersuchungen des Erfinders herausgestellt, dass während des Stromdurchganges keine praktisch merkliche Mischung der Zersetzungsprodukte mit der scharf hervortretenden trennenden Schicht stattfindet und dass selbst noch bei geringen mechanischen Störungen dasselbe zu beobachten ist. In dem Masse, als die Elektrolyse fortgesetzt wird, wird auch die Trennungsschicht schmaler und schmaler, aber nichtsdestoweniger tritt keine Vermischung ein. Wird nun die Elektrolyse nur bis zu dem Zeitpunkt fortgesetzt, in welchem die scharfe Trennungs- bezw. Grenzschicht, die durch Indikatoren äusserlich bemerkbar gemacht werden kann, eben verschwinden will, und in diesem Momente der zur Elektrolyse benutzte Apparat durch eine undurchlässige, in die Flüssigkeit einzusetzende Wand an der Stelle der neutralen Zwischenschicht in zwei vollständig von einander getrennte Teile geschieden, so erhält man die Zersetzungsprodukte in technisch reinem Zustande. Eine derartige Grenzschicht müsste sich natürlich auch bei geeigneter Apparatenanordnung bei Anwendung von Diaphragmen bilden. Dies ist aber aus dem Grunde nicht der Fall, weil infolge der durch die porösen Trennungswände bedingten Diffusion oder richtiger gesagt Endosmose dauernd lokale Strömungen

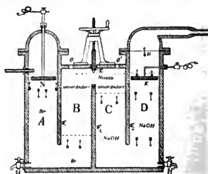


Fig. 11.

entstehen, welche die Grenzschicht zerstören und es infolge dessen unmöglich machen, dass eine derartige Konzentration der Zersetzungsprodukte erreicht wird, wie bei dem vorliegenden Verfahren.

Das oben geschilderte Verfahren der Elektrolyse lässt sich z. B. mit dem in Fig. 11 im Querschnitt dargestellten Apparat durchführen. Derselbe ist durch zwei nicht bis auf den Boden gehende undurchlässige Wände *W* und *W*¹ und durch eine solche mittlere *W*², die vom Boden ausgehend nicht bis an den Deckel reicht, in vier mit einander kommunizierende Abteilungen *A*, *B*, *C*, *D* getrennt, in welchen der Stromdurchgang von der Anode *N* zur Kathode *K* ohne Hindernis stattfindet. Die beiden inneren Räume *B* und *C* können durch eine herablassbare Wand *E* von einander getrennt werden, so dass dann der Apparat in zwei mit einander nicht mehr kommunizierende Abteilungen *A*+*B* und *C*+*D* zerlegt ist.

Wird in dem geschilderten Apparat Bromnatrium der Elektrolyse unterworfen, so sinkt das an der Kathode gebildete Natronhydrat zunächst konstant in *D* wegen seines spezifischen Gewichtes zu Boden. Sobald aber dasselbe nach *C* übertritt, tritt die Bildung der Grenzschicht gegen das unzersetzte Bromnatrium ein. Gleichzeitig scheidet sich an der Anode Brom aus, welches zuerst zu Boden sinkt, um dann in *B* aufzusteigen und dort die Grenzschichten entstehen zu lassen. In diesem Falle markiert sich die Grenzschicht schon äusserlich.

Sobald diese Grenzschicht bis zur Oberkante der Trennungswand vorgeschritten ist, wird die Öffnung mit *E* geschlossen. Durch zwei durch Öffnungen *O* und *O*¹ im Deckel eingeführte Heber wird die geringe Menge unzersetzte, in *B* und *C* über der Grenzschicht stehende Bromnatriumlösung abgelassen, und dann werden durch Öffnen der Hähne *H* und *H*¹ die reinen Zersetzungsprodukte gewonnen.

Der im Vorstehenden geschilderte Apparat, der an sich schon äusserst einfach ist, dient aber nur dazu, eine Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens zur Durchführung zu bringen.

Dieses Verfahren lässt sich nämlich, um den Widerstand der zu elektrolysirenden Lösung möglichst zu verringern, was in technischer Beziehung von grösster Wichtigkeit ist, noch wesentlich vereinfachen, wie an folgendem Beispiele gezeigt werden soll.

Bei der Elektrolyse von Bromnatrium und überhaupt immer dann, wenn die entstehenden Zersetzungsprodukte beide spezifisch schwerer sind als der Elektrolyt, kann auch die in Fig. 12 skizzirte Anordnung getroffen werden. Es sind nur zwei trennende Wände *W* und *W*¹ vorhanden. Die Anode befindet sich in 3 am Boden, die Kathode in 1 nahe an der Oberfläche der Flüssigkeit. Das Brom sammelt sich in 3 an und steigt sehr langsam in die Höhe. Die in 1 entstehende Natronlauge sinkt allmälig zu Boden, tritt nach 2 über, und sobald die Oberkante von *W* erreicht wird, werden die Produkte getrennt. Die Anordnung der Kathode gestattet, dass der Wasserstoff, ohne in dem Stromkreise Störungen durch mechanisches Durcheinanderwirbeln der Schichten hervorzurufen, entweicht.

Unterscheiden sich die beiden bei der Elektrolyse entstehenden Zersetzungsprodukte durch ihr spezifisches Gewicht, so dass das eine nach oben steigen, das andere nach unten sinken würde, handelt es sich also z. B. um die Elektrolyse von Chlorkalium und Cyankalium, wo Chlor und Cyan als Gase entweichen und Kalilauge zu Boden sinken würde, oder um die Elektrolyse von Rhodankalium, wo die spezifisch leichtere Rhodanwasserstoffsäure aufsteigen würde und die Kalilauge gleichfalls zu Boden sinken würde, so lässt sich das Verfahren in der in Fig. 13 skizzirten Weise durchführen. Es gelangt hierbei, wie ersichtlich, nur noch eine trennende Wand zur Anwendung. Die gebildete Kalilauge steigt allmälig von 1 nach 2 auf. Die Grenzschicht wird gebildet durch eine allmälig in 2 nach oben steigende Schicht unzersetzten Salzes, welche, sobald sie in die Nähe der Elektrode kommt, wo eine Störung stattfinden würde, durch Einschieben eines seitlich angebrachten Verschlussstückes *V* (entsprechend *E* der Fig. 11) von der Lauge getrennt wird.

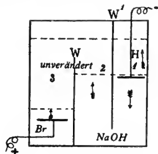


Fig. 12.

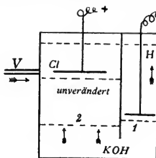


Fig. 13.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Buchka, Prof. Dr. Karl v. Physikalisch chemische Tabellen der anorganischen Chemie. Stuttgart 1895. Verlag von Ferdinand Enke.

Da das lästige Suchen nach einzelnen Daten oder Zahlangaben in der umfangreichen Literatur über anorganische Chemie weder dem praktisch noch dem literarisch arbeitenden Chemiker eine angenehme Beschäftigung ist, so wird das Erscheinen vorliegenden Werkes sicherlich den weitesten Kreisen willkommen sein. Enthält es doch in reicher Fülle und, was ganz besonders wichtig ist, in übersichtlicher Anordnung alle für den Anorganiker nötigen Angaben, so besonders auch Tabellen für die chemische Analyse, deren Benutzung über manche an den Analytiker herantretende Frage raschen Aufschluss giebt. Bei Zusammenstellung der Tabellen ist die Litteratur bis in die neueste Zeit benutzt, so enthalten dieselben z. B. schon ausführliche Angaben über das Argon. Wir können diese Tabellen daher den Fachgenossen auf's Wärmste empfehlen.

Wüllner, A. Lehrbuch der Experimentalphysik. II. Band. 5. Auflage. Die Lehre von der Wärme. (Leipzig 1896.) Mit 131 Abbildungen. Verlag von B. G. Teubner. Preis M. 12.

Der vorliegende II. Band des Lehrbuches der Physik von A. Wüllner behandelt die Lehre von der Wärme. Dieser Band wird den Elektrochemiker aus mancherlei Gründen ein ganz besonderes Interesse darbieten. Sind doch auf die Grundsätze der mechanischen Wärmetheorie besonders in jüngster Zeit wichtige Theorien für die elektrolysischen Vorgänge aufgestellt worden, und um dieselben zu verstehen, ist eine gründliche Beschäftigung mit der mechanischen Wärmetheorie selbst unerlässlich. Die letztere findet im dritten Kapitel des vorliegenden Werkes eine ausführliche und erschöpfende Darstellung, und es sind die Hauptsätze dieser Theorie in klarer und anschaulicher Form mathematisch abgeleitet. Wir brauchen wohl kaum darauf hinzuweisen, welche Wichtigkeit ausser für die Theorie auch für die gesammte Technik speziell in diesen Gesetzen liegt. Von weiterem Interesse ist auch die Darstellung der Temperaturmessung mit Hilfe von Thermoströmen, ferner die Schmelz- und Erstarrungserscheinungen, ebenso wie die Verdampfung, welche ja auf Grund der van t'Hoff'schen Sätze von grundlegender Bedeutung für die Theorie der Lösungen geworden sind. Die ausserordentlich klare und ausführliche Darstellung aller dieser für die Elektrochemie so wichtigen Grundprinzipien macht den zweiten Band der Wüllner'schen Lehrbücher zu einem willkommenen Führer beim Studium dieser Materien, umsomehr, als auch die experimentale und mathematische Seite in demselben gründliche Würdigung findet.

Krüger, Dr. M. Die Gehaltsbestimmungen der galvanischen Bäder und die Chemikalien des Galvanotechnikers. Berlin 1896. Fischers technologischer Verlag. M. Krayn. Preis M. 2.

Der den Lesern unserer Zeitschrift wohlbekannte Herr Verfasser hat seine Abhandlung über die Gehaltsbestimmung der galvanischen Bäder bedeutend erweitert und vermehrt in Buchform herausgegeben. Leider verbieten es uns die Beziehungen des Hrn. Verf. zu unserer Zeitschrift und deren Verlag in eine kritische Würdigung des Werkes näher einzutreten. Es sei daher nur gestattet, unsere Leser auf das Erscheinen desselben aufmerksam zu machen.

Dr. Karl Hoffmann; Reichs-Chemiker-Kalender 1896. Leipzig 1895. Commissionsverlag von W. Malende.

Der vorliegende Kalender soll für den Chemiker das sein, was der Reichs-Medizinal-Kalender für den Arzt ist. Derselbe enthält ausser einem, allerdings noch manche Lücken aufweisenden Verzeichnis der akademisch gebildeten Chemiker des deutschen Reiches eine Zusammenstellung wichtiger Tabellen, ferner, und dies wird denselben zu einem wertvollen Nachschlagebuch machen, eine Sammlung für den Chemiker wichtiger Verordnungen, Gesetze, Prüfungsordnungen, Vorschriften, Verhaltungsmassregeln bei plötzlichen Unfällen und Vergiftungen u. s. w.

Sammlung chemischer und chemisch technischer Vorträge. Herausgegeben von Prof. Dr. Felix B. Ahrens. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke. 1. Band 1. Heft: Die Metallcarbide und ihre Verwendung von Prof. Dr. Felix B. Ahrens.

Diese Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge stellt sich, da es unmöglich ist, die weitverzweigte chemische Literatur in allen ihren Zweigen stets zu verfolgen, die dankenswerte Aufgabe, den Chemiker über alle wichtigeren Fortschritte auf den verschiedenen Zweigen in zusammenfassenden Vorträgen zu unterrichten. Der erste Band behandelt in anregender und doch streng wissenschaftlicher Weise das interessante und neue Gebiet der Metallcarbide. Die ferner in Aussicht gestellten Abhandlungen werden aus den Federn der hervorragendsten Autoren weitere wichtige Themata behandeln, es seien hier u. A. nur erwähnt: Dr. Öttel, die Elektrochemie in der chemischen Industrie; Dr. M. Mugdan, Argon und Helium; Prof. Dr. Gattermann, die Anwendung der Elektrolyse in der organischen Chemie. Dr. H. Bunsel, künstliche Fiebermittel u. s. w., u. s. w. Wir behalten uns vor, beim Erscheinen der weiteren Abhandlungen dieser Sammlung ausführlich auf dieselbe zurückzukommen.

ALLGEMEINES.

Der Congrès international de Chimie appliquée, dessen erste Versammlung vom 4. bis 11. August 1894 in Brüssel und Antwerpen tagte, wird im Jahre 1896 zum zweiten Male in Paris zusammentreten. Sektion X — Elektrochemie — hat folgende Fragen auf ihr Programm gestellt:

Studium der elektrolytischen Gesetze. — Bestimmung der Konstanten. — Anwendung der Elektrochemie auf die chemische Analyse. — Die Dielektrika. — Die Legierungen. — Metallanalyse. — Elektrische Öfen und ihre Anwendungen. — Elektrothermische Vorgänge.

Gleichzeitig mit der Versammlung wird eine internationale Ausstellung für Chemie und Landwirtschaft stattfinden, wozu die Regierung bereits den Industriepalast überlassen hat. (L'Électricien.)

Aluminium in Seewasser. Im Marinearsenal zu Norfolk (Nord-Amerika) wurden zwei Platten 45 Tage lang dem Seewasser ausgesetzt; die eine war aus Reinaluminium, die zweite bestand aus einer Legierung von Aluminium und 6proz. Kupfer. Das reine Metall wurde nur wenig angegriffen, die Legierung dagegen stark zersetzt und hatte circa 14 g. an Gewicht zugenommen. Nach weiterem dreimonatlichem Liegen war die Reinaluminiumplatte schwach angegriffen und es hatten sich einige Muscheln angesetzt, die andere Platte war stark mit Muscheln besetzt und arg zerfressen.

(„Engineering".)

Kohle mit Siliciumcarbid-Docht. Acheson erhielt ein amerikanisches Patent auf elektrische Bogenlichtkohle mit einem Docht aus Siliciumcarbid.

(„Electrical World".)

PATENT-ÜBERSICHT.

Deutsche Patente.

Anmeldungen.

(Deutscher Reichsanzeiger vom 20. Januar bis 13. Februar 1896.)

Kl. 21. E. 4737. Verfahren zur Herstellung der wirksamen Masse für elektrische Sammler. — Elektricitätswerke Triberg, C. Meissner & Co., Commanditgesellschaft, Triberg i. B. — Vom 2. November 1895.

Kl. 21. F. 8121. Elektroden für Sekundär-Batterien. — Camille Alfonse Faure, Paris und Frank King, London. — Vom 27. Februar 1895.

Kl. 49. E. 4386. Verfahren zur Herstellung von Bleistaub als Füllmasse für Sammlerelektroden; Zus. z. Pat.

70348. — Elektricitäts-Gesellschaft Gelnhausen mit beschränkter Haftung, Gelnhausen. — Vom 8. Dezember 1894.

Kl. 75. A. 4413. Verfahren zum Reinigen konzentrirter Schwefelsäure durch Elektrolyse. — Dr. Paul Askenasi, Marly le Grand bei Freiburg, Schweiz. — Vom 15. Juli 1895.

Kl. 75. T. 4157. Verfahren und Apparat zur Herstellung von Schwefelsäure ohne Anwendung von Bleikammern. — Dr. Alfred Staub, Bettenhausen, Kassel. — Vom 29. Mai 1894.

Kl. 75. W. 11216. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeit. — Julius Weiss, Brünn. — Vom 7. September 1895.

Erteilungen.

Kl. 21. No. 85592. Verfahren zur Herstellung von Kohlen und Kohlenfäden von hohem Lichtmissionsvermögen. — P. Stiens, Carroun-Road, Claphan-Road, London, Surrey, Engl. — Vom 11. April 1895 ab.

Kl. 21. No. 85827. Elektrodenplatte für Stromsammler. — J. A. Timmis, London S.W. — Von 29. Januar 1895 ab.

Kl. 21. No. 85828. Gefäss für elektrische Batterien. — J. M. Moffart, 2 Heath Villas, Cargill Road, Carlsfield, Engl. — Vom 27. März 1895 ab.

Kl. 21. No. 85829. Aufbau von Thermoelementen zu grösseren Batterien. — A. Wunderlich, Ulm a. D. — Vom 30. Juni 1895 ab.

Kl. 40. No. 85813. Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse im Schmelzfuss. — F. Hornig, Taucha b. Leipzig. — Vom 12. Mai 1895 ab.

Kl. 48. No. 85840. Einrichtung zur Herstellung von Metallniederschlägen auf elektrolytischem Wege. — R. Heathfield und W. St. Rawson, London. — Vom 21. Mai 1895 ab.

Kl. 48. No 85906. Vorrichtung zum Galvanisiren. — J. Bossard, Dubuque, Jowa, V. St. A. — Vom 24. Juli 1895 ab.

Kl. 48. No. 85935. Galvanisierverfahren. — C. M. Barber, Cleveland, Ohio, V. St. A. — Vom 17. Juli 1894 ab.

Kl. 49. No. 85713. Verfahren zur Herstellung nahtloser Rotationskörper durch kombinierte elektrolytische und mechanische Arbeitsweise. — C. Zipernowsky, Budapest. — Vom 7. Mai 1895 ab.

Kl. 75. No. 85818. Elektrodensystem für elekrolytische Prozesse. — Dr. C. Kellner, Wien und Hallein. — Vom 14. April 1895 ab.

Kl. 75. No. 86010. Einrichtung zur Verminderung der Polarisation bei der Elektrolyse. — Dr. C. Hessel, London. — Vom 5. Juli 1894 ab.

Übertragungen.

Kl. 21. No. 19026. Neuerungen an galvanischen Polarisations-Batterien oder Sekundär-Batterien. — Vom 8. Februar 1881 ab. — Übertragen auf Elektrical Power Storage Company Limited, London.

Kl. 21. No. 80420. Verfahren zur Herstellung von Elektroden für elektrische Kraftsammler. — Vom 18. August 1893 ab. — Übertragen auf Hermann Friedmann, Berlin, Markgrafenstr. 25.

Kl. 21. No. 82787. Verfahren zur Herstellung von positiven Elektroden für elektrische Sammler; Zus. z. Pat. 80420. — Vom 18. Juli 1894 ab. — Übertragen auf Hermann Friedmann, Berlin, Markgrafenstrasse 25.

Kl. 21. No. 82792. Verfahren zur Herstellung von negativen Elektroden für elektrische Sammler; 2. Zus. z. Pat. 80420. — Vom 15. September 1894 ab. — Übertragen auf Hermann Friedmann, Berlin, Markgrafenstr. 25.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21. No. 50632. Elektrisches Element mit nicht flüssiger Erregermasse zwischen dem äusseren Zinkbehälter und inneren Chlorsilberkörper und mit auf den mittleren Poldraht aufgeschobenen Pflanzenrohr für den Gasabzug. — Capsule Battery Company Limited, London. — Vom 10. Dezember 1895 ab. — C. 1053.

Kl. 21. No. 50655. Elektrodenplatte mit wellförmigen Bändern. — F. W. Schneider und Elektricitätswerke Triberg, C. Meissner & Co., Triberg. — Vom 23. Dezember 1895. — Sch. 4077.

Kl. 21. No. 50762. Nichtleitender, säurebeständiger, abschliessender Einbau für primäre und sekundäre Elemente bezw. Batterien zur gleichzeitigen Festhaltung der Elektrodenplatten. — Deutsche Akkumulatoren-Gesellschaft Körner & Bachrodt, Mannheim. — Vom 1. Mai 1895. — D. 1527.

Kl. 21. No. 50768. Akkumulatorgefäss mit Innenrippen zur sicheren Lagerung der Elektroden und den Zwischenräumen der Innenrippen entsprechenden Aussenrippen. — Marschner & Co., Berlin S.W., Friedrichstrasse 47 II. — Vom 1. Oktober 1895. — M. 3286.

Kl. 21. No. 51170. Akkumulator-Elektrodenträger mit ausladender Aufhängeleiste, Einschnitten für die elektrodenfahnen und Führungsnasen für die Elektroden. — W. Haldenwanger, Charlottenburg. — Vom 6. Januar 1896. — H. 5181.

Kl. 21. No. 51214. Abnehmbare federnde Kapselpolklemme für den rundstabförmigen Kohlenpol galvanischer Elemente. — Cäsar Vogt, Berlin, Krausnickstrasse 12a. — Vom 19. Oktober 1895. — V. 807.

Umschreibung.

Kl. 21. No. 34586. Sammelplatte u.s.w. Neue Berliner Elektricitäts-Werke und Akkumulatoren-Fabrik Aktien-Gesellschaft, Berlin.

(Aufgestellt durch das Patent- und technische Bureau von C. Gronert in Berlin.)

Fischers technologischer Verlag M. Krayn, Berlin W. 9. — Druck von Theodor Hofmann, Gera (Reuss).

